

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-260715  
(43)Date of publication of application : 16.09.2003

---

(51)Int.CI. B29C 41/28  
B29C 41/34  
G02B 5/30  
G02F 1/1335  
G02F 1/13363  
// B29K 1:00  
B29L 7:00

---

(21)Application number : 2002-062361 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
(22)Date of filing : 07.03.2002 (72)Inventor : HAYASHI HIROSHI

---

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING CELLULOSE ACYLATED FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a cellulose acylate film with a large optical anisotropy for an electronic displaying material, which is friendly to environment by using a recycled solvent and whose manufacturing cost is lowered and which is excellent in uniformity.

**SOLUTION:** The cellulose acylate film is manufactured by a method comprising processes of dissolving a cellulose acylate into a solvent, casting an obtained cellulose acylate solution on a substrate from a casting die, stripping a formed cellulose acylate film from the substrate, drying a stripped cellulose acylate film to manufacture the cellulose acylate film with specified optical properties, and recovering 80–98 mass% of the solvent vaporized from casting of the solution to drying of the film to feed it as the solvent used in the process for dissolving the cellulose acylate in the solvent.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The process which dissolves a cellulose reed rate in a solvent, the process which casts the obtained cellulose reed rate solution on a base material from a flow casting die, The process which strips off the formed cellulose reed rate film from a base material, and the stripped-off cellulose reed rate film are dried. Re retardation value measured on the wavelength of 632.8nm 20-250nm, The process which manufactures the cellulose reed rate film which is the range whose Rth retardation value measured on the wavelength of 632.8nm is 70-400nm, And the manufacture approach of the cellulose reed rate film which consists of a process supplied as a solvent which uses the solvent evaporated by desiccation of a film from flow casting of a solution at 80 thru/or the process which does 98 mass % recovery of and dissolves a cellulose reed rate in a solvent.

[Claim 2] The process which dissolves a cellulose reed rate in a solvent, the process which casts the obtained cellulose reed rate solution on a base material from a flow casting die, The process which strips off the formed cellulose reed rate film from a base material, and the stripped-off cellulose reed rate film are dried. Re retardation value (Re450) measured on the wavelength of 450nm 100-125nm, Re retardation value (Re590) measured on the wavelength of 590nm 120-160nm, The process which manufactures the cellulose reed rate film whose values of  $(nx-nz)/(nx-ny)$  which Re590-Re450 measured on 2nm or more and the wavelength of 550nm are 1.2 thru/or 2.0, And the manufacture approach of the cellulose reed rate film which consists of a process supplied as a solvent which uses the solvent evaporated by desiccation of a film from flow casting of a solution at 80 thru/or the process which does 98 mass % recovery of and dissolves a cellulose reed rate in a solvent.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the approach of manufacturing a cellulose reed rate film, reusing a solvent. Especially this invention has a large optical anisotropy, and relates the cellulose reed rate film suitable for an electronic display ingredient to the approach of manufacturing, while reusing a solvent.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** A liquid crystal display (LCD) has the description which was [ low power / the thin shape, the light weight, ] excellent as compared with CRT (cathode ray tube), and is used broadly. Although TN method (Twisted Nematic mode) which uses a torsion pneumatic liquid crystal has spread most now, a technical problem occurs in respect of an angle-of-visibility property and a speed of response, and much LCD modes are tried. Moreover, the liquid crystal display of a reflective mold is also proposed from the point besides power consumption. The liquid crystal mode by which the current proposal is made TN (twisted nematic), STN (suppertwisted nematic), VA (vertical aligned), IPS (inch-plane switching), ECB (electrically controlled birefringence), FLC (ferroelectric liquid crystal), OCB (optically compensatory bend), HAN (Hybrid alignednematic), and ECB (electrically controlled birefringence) are typical.

**[0003]** Many polymers, such as cellulose acetate, polyester, a polycarbonate, and a denaturation polycarbonate, are conventionally used for the liquid crystal display mentioned above. As a function, there are a substrate of a liquid crystal cell besides a manifestation, a protection film of a polarizing plate, etc. about an optical anisotropy by itself, it is compounding the further above-mentioned function, and functions, such as carrying out lamination of the whole liquid crystal display, can also be realized. Although the cellulose reed rate is used quite general-purpose in it and it is manufactured by solution film production, recovery of the methylene chloride of a solvent is a technical problem from environmental maintenance and manufacture cost reduction. If perfect recovery of only a solvent is technically difficult also technically [ again ] and whenever [ purification ] is raised, conversely great costs will start. Although the cellulose reed rate base material for sensitive material used the recovery solvent and was manufactured, in the electronic display ingredient application which must control an optical property (anisotropy) to a precision, the problem still remained in the situation severer than base materials for sensitive material, such as homogeneity on manufacture (with no foreign matter).

**[0004]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** The purpose of this invention uses a recovery solvent, is environment-friendly, and is manufacturing the large cellulose reed rate film of the optical anisotropy excellent in homogeneity for electronic display ingredients which lowered the manufacturing cost.

**[0005]**

**[Means for Solving the Problem]** The purpose of this invention was attained by the manufacture approach of the following cellulose reed rate film.

(1) The process which dissolves a cellulose reed rate in a solvent, the process which casts the

obtained cellulose reed rate solution on a base material from a flow casting die, The process which strips off the formed cellulose reed rate film from a base material, and the stripped-off cellulose reed rate film are dried. Re retardation value measured on the wavelength of 632.8nm 20–250nm, The process which manufactures the cellulose reed rate film which is the range whose Rth retardation value measured on the wavelength of 632.8nm is 70–400nm, And the manufacture approach of the cellulose reed rate film which consists of a process supplied as a solvent which uses the solvent evaporated by desiccation of a film from flow casting of a solution at 80 thru/or the process which does 98 mass % recovery of and dissolves a cellulose reed rate in a solvent.

[0006] The above-mentioned Re retardation value and a Rth retardation value : which is the value defined by the following type (I) and (II), respectively (I)  $Re = (nx - ny) / (nx + ny - 2nz)$  (II)  $nx$  among a  $Rth = (nx - ny) / (nx - ny - nz)$   $xd$  [type It is the refractive index of the direction of a lagging axis within a cellulose reed rate film side.;ny it is the refractive index of the phase leading shaft orientations within a cellulose reed rate film side.;nz is the refractive index of the thickness direction of a cellulose reed rate film, and; and d are the thickness of a cellulose reed rate film --].

[0007] (2) The process which dissolves a cellulose reed rate in a solvent, the process which casts the obtained cellulose reed rate solution on a base material from a flow casting die, The process which strips off the formed cellulose reed rate film from a base material, and the stripped-off cellulose reed rate film are dried. Re retardation value (Re450) measured on the wavelength of 450nm 100–125nm, Re retardation value (Re590) measured on the wavelength of 590nm 120–160nm, The process which manufactures the cellulose reed rate film whose values of  $(nx - nz) / (nx - ny)$  which Re590–Re450 measured on 2nm or more and the wavelength of 550nm are 1.2 thru/or 2.0, And the manufacture approach of the cellulose reed rate film which consists of a process supplied as a solvent which uses the solvent evaporated by desiccation of a film from flow casting of a solution at 80 thru/or the process which does 98 mass % recovery of and dissolves a cellulose reed rate in a solvent.

[0008] The value of above-mentioned  $(nx - nz) / (nx - ny)$  is : (III) which may be called Nz factor so that it may define by the following type (III).  $Nz = (nx - nz) / (nx - ny)$

[among a formula, nx is the refractive index of the direction of a lagging axis within a cellulose reed rate film side.;ny is the refractive index of the phase leading shaft orientations within a cellulose reed rate film side, and;nz is the refractive index of the thickness direction of a cellulose reed rate film].

[0009] (3) (1) whose a cellulose reed rate is cellulose acetate, or the manufacture approach given in (2).

(4) The manufacture approach given in (3) in which cellulose acetate has whenever [ 55.0 thru/or acetylation / 61.5% of ].

(5) (1) which adds to a solvent the compound which in addition to a cellulose reed rate has at least two aromatic series rings, and has the molecular structure which does not carry out steric hindrance of the conformation of two aromatic series rings, or the manufacture approach given in (2).

(6) (1) which manufactures the film which has 20 thru/or the thickness of 60 micrometers, or the manufacture approach given in (2).

(7) (1) which carries out the process which extends a film further after the process which dries a film, or the manufacture approach given in (2).

(8) (1) which collects solvents in the adsorption collecting method, the condensation collecting methods, or those combination, or the manufacture approach given in (2).

[0010] The manufactured cellulose reed rate film can be used for the following optical compensation sheet, a circular polarization of light plate, or a liquid crystal display.

(9) The optical compensation sheet which prepared the optical anisotropy layer which becomes the cellulose reed rate film manufactured above (1) from a liquid crystallinity compound.

(10) The circular polarization of light plate arranged so that the laminating of the linearly polarized light film may be carried out on the cellulose reed rate film manufactured above (2) and the lagging axis of a cellulose reed rate film and the polarization shaft of the linearly polarized light film may serve as an include angle which is 45 degrees.

(11) The liquid crystal display characterized by including the cellulose reed rate film with which it is the liquid crystal display which it has in this sequence, and the optical compensation sheet manufactured the liquid crystal cell, the optical compensation sheet, and the polarizing plate by (1) or (2).

[0011]

[Embodiment of the Invention] The solvent recovery in [recovery process] solution film production is realizable by the approach (the adsorption collecting method, the condensation collecting method, and the both using [ together ] method) learned from the former. The adsorption collecting method carries out uptake of the gas which evaporated in film production and a desiccation part by the duct, and it is sent to an activated carbon filter, it carries out uptake by adsorption, and it has 98% or more of recovery. using the desorption by steam together furthermore — it is — water — an insoluble methylene chloride and water — separating into a meltable methanol is also possible. Although whenever [ solvent purification-], and actuation are easy, there is a fault with a large running cost. Although the condensation collecting method collects and condenses the solvent of a film production machine and the degree of contamination of a solvent being low and a running cost have the low advantage, it has the demerit in which recovery is low. It is environment-friendly and the adsorption collecting method is desired from the point which gathers recovery.

[0012] A [cellulose reed rate film] cellulose reed rate is ester of a cellulose and a carboxylic acid. As for a carboxylic acid, it is desirable that it is lower fatty acid. As for lower fatty acid, a carbon atomic number means six or less fatty acid. As for a carbon atomic number, it is desirable that it is 2 (cellulose acetate), 3 (cellulose propionate), or 4 (cellulose butyrate). Cellulose acetate propionate and mixed fatty acid ester like cellulose acetate butylate may be used. Especially cellulose acetate is desirable. Whenever [ acetylation / of cellulose acetate ] has the desirable cellulose acetate film which are 59.0 thru/or 61.5%. Whenever [ acetylation ] means the amount of joint acetic acids per cellulose unit mass. Whenever [ acetylation ] follows measurement and count of whenever [ in ASTM:D -817-91 (the examining methods, such as cellulose acetate) / acetylation ].

[0013] 2 of a cellulose and the hydroxyl of the 3 or 6th place have the inclination for whenever [ permutation / of the hydroxyl ] to become small the 6th place generally rather than are permuted equally. As for more [ comparable or ] ones, in this invention, whenever [ permutation / of 6 place hydroxyl of cellulose acetate ] is desirable compared with the 2nd place and the 3rd place. As for the rate of whenever [ permutation ], it is desirable that that they are 30 thru/or 40% receive the sum total of whenever [ 2 and permutation / of the 3 or 6th place ] the 6th place. The 6th place, as for the rate of whenever [ permutation ], it is desirable that it is 31% or more, and it is still more desirable that it is 32% or more. As for whenever [ permutation ], it is desirable that it is 0.88 or more the 6th place. The 6th place of a cellulose may be permuted by the three or more carbon atomic numbers acyl group (an example, a propionyl, BUCHIROIRU, disclosed a roil, benzoyl, acryloyl) besides acetyl. Measurement of whenever [ permutation / of each location ] can be carried out by NMR. Moreover, as for the viscosity average polymerization degree (DP) of cellulose acetate, it is desirable that it is 250 or more, and it is still more desirable that it is 290 or more. Moreover, as for a polymer film, it is desirable that the molecular weight distribution of Mw/Mn (Mw is mass average molecular weight and Mn is number average molecular weight) by gel permeation chromatography are narrow. As a value of concrete Mw/Mn, it is desirable that it is 1.0 thru/or 1.7, it is still more desirable that it is 1.3 thru/or 1.65, and it is most desirable that it is 1.4 thru/or 1.6.

[0014] The cellulose acetate obtained as cellulose acetate by the synthetic approach of the synthetic example 1 indicated by the paragraph numbers 0043-0044 of JP,11-5851,A, the synthetic example 2 indicated by the paragraph numbers 0048-0049, and the synthetic example 3 indicated by the paragraph numbers 0051-0052 can be used. The material of a cellulose acetate film, various additives, the property, and the process are indicated by the Japan Institute of Invention and Innovation public presentation technical report (\*\*\*\* 2001-March 15, 2001 [ 1745 or ] issue, Japan Institute of Invention and Innovation) at the detail.

[0015] When using it as a transparence base material of an optical compensation sheet, as for a

cellulose reed rate film, it is desirable to have an optical anisotropy. Re retardation value and the Rth retardation value showing extent of an optical anisotropy are defined by the following type (I) and (II), respectively.

(I)  $Re = (nx - ny) \times d$  (II) In a  $Rth = [(nx + ny) / 2 - nz] \times d$  type (I) and (II), nx is the refractive index of the direction of a lagging axis in a film plane (direction where a refractive index serves as max). In a formula (I) and (II), ny is the refractive index of the phase leading shaft orientations in a film plane (direction where a refractive index serves as min). In a formula (II), nz is the refractive index of the thickness direction of a film. In a formula (I) and (II), d is the thickness of the film which sets a unit to nm.

[0016] The range of 20–250nm and a Rth retardation value of Re retardation value of the cellulose reed rate film used as a transparency base material of an optical compensation sheet is 70–400nm. As for Re retardation value, it is desirable that it is 35–200nm. As for a Rth retardation value, it is still more desirable that it is the range of 75–300nm. In addition, as for the birefringence ( $\Delta n = nx - ny$ ) of a transparency base material, it is desirable that it is 0.00025 to 0.00088, and it is still more desirable that it is 0.0004 to 0.0008. Moreover, as for the rate of a birefringence of the thickness direction of a transparency base material [ $(nx + ny) / 2 - nz$ ], it is desirable that it is 0.00088 to 0.005, and it is still more desirable that it is 0.00095 to 0.0045.

[0017] The optical anisotropy of a cellulose reed rate film is controllable by the retardation rise agent or extension processing. As a retardation rise agent, the diester (diester of a p-n-hexyl phenol, diester of p-n-p tert amylphenol) of aromatic compound which has at least two aromatic series rings, for example, triazine, (triphenyl-1,3,5-triazine, three m-tolyl-1,3,5-triazine), trans-1, and 4-cyclohexane dicarboxylic acid can be used preferably. The example of other retardation rise agents is indicated by each official report of JP,2000-111914,A and 2000-275434, and the PCT/JP 00/No. 02619 specification.

[0018] Two or more kinds of aromatic compounds may be used together. In addition to an aromatic hydrocarbon ring, aromaticity heterocycle is included in the aromatic series ring of an aromatic compound. As for the molecular weight of a retardation rise agent, it is desirable that it is 300 thru/or 800. An aromatic compound is used in the range of 0.01 thru/or 20 mass sections to the cellulose reed rate 100 mass section. As for an aromatic compound, it is desirable to use it in the range of 0.05 thru/or 15 mass sections to the cellulose reed rate 100 mass section, and it is still more desirable to use it in the range of 0.1 thru/or 10 mass sections.

[0019] The manufacture approach of this invention is effective, especially when adding a retardation rise agent and controlling an optical anisotropy. When a film is manufactured using a recovery solvent, there is an inclination which the defect in a film (foreign matter) generally increases. However, by the system which applied the manufacture approach of this invention and added the retardation rise agent, when the film was manufactured using the recovery solvent, it became clear that unexpected effectiveness that generating of a defect (foreign matter) is controlled arose. A retardation rise agent can also be added by setting it as the main purposes to control generating of a defect (foreign matter). The addition in that case is the same as the addition (above) for controlling an optical anisotropy.

[0020] When controlling the optical anisotropy of a cellulose reed rate film by extension processing, specifically, accommodation of draw magnification in every direction and a means to extend a cellulose reed rate underwater and in a steam are effective in enlarging an anisotropy further. In extension processing, the include angle (lagging-axis include angle) with the longitudinal direction (the conveyance direction) of the film of the largest direction (the direction of a lagging axis) and the long roll gestalt of a refractive index to make is controllable by the include angle of slanting extension in a field. Moreover, it is desirable that it is 3 degrees or less to the average of a lagging-axis include angle, as for dispersion in the field of this lagging-axis include angle, it is still more desirable that it is 2 degrees or less, and it is most desirable that it is 1 degree or less.

[0021] The method of making the direction of the lagging axis of a polymer film incline at a desired include angle to the conveyance approach of a film by extension is indicated by JP,60-157831,A, JP,2-113920,A, JP,3-124426,A, JP,3-182701,A, JP,4-164626,A, and JP,2000-9912,A. For example, in JP,3-182701,A, it has the film maintenance point of a right-and-left pair which

makes the include angle of the transit direction and theta to right-and-left both the deckle edges of a continuation film two or more pairs, and the method of manufacturing the film which has the extension shaft of the include angle theta of arbitration to the transit direction of a film according to the device which each opposite point can extend in the direction of theta is proposed along with transit of a film.

[0022] Moreover, it sets to JP,2-113920,A and the manufacture approach extended in the die-length direction of a film and the direction crossing diagonally is proposed by making it grasp and run between the chucks of two trains which run the tenter rail [ which has been arranged / like / like ] top with which the mileage of the chuck within the predetermined transit section differs the both ends of a film. Furthermore, pulling and extending right and left of the extension direction at a different rate in the first half in the length or the longitudinal direction which is different from the extension direction, and making an orientation shaft incline to said direction of uniaxial stretching is proposed by JP,2000-9912,A, carrying out uniaxial stretching of the plastic film to width or length. As for draw magnification, it is desirable that they are 3 thru/or 100%. As for the thickness of a cellulose reed rate film, it is desirable that it is 40 to 140 micrometers, and it is still more desirable that it is 70 to 120 micrometers.

[0023] As an optical different direction property in the case of using a [ $\lambda/4$  plate] cellulose reed rate film as  $\lambda/4$  plate, the retardation value ( $Re_{450}$ ) measured on the wavelength of 450nm is 100 to 125nm, the retardation value ( $Re_{590}$ ) measured on the wavelength of 590nm is 120 to 160nm, and the relation of  $450 \geq 2nm$  of  $Re_{590}-Re$  is satisfied. It is still more desirable that it is  $450 \geq 5nm$  of  $Re_{590}-Re$ , and it is most desirable that it is  $450 \geq 10nm$  of  $Re_{590}-Re$ . The retardation value ( $Re_{450}$ ) more preferably measured on the wavelength of 450nm is 108 to 120nm, the retardation value ( $Re_{550}$ ) measured on the wavelength of 550nm is 125 to 142nm, the retardation value ( $Re_{590}$ ) measured on the wavelength of 590nm is 130 to 152nm, and it is desirable to satisfy the relation of  $550 \geq 2nm$  of  $Re_{590}-Re$ . It is still more desirable that it is  $550 \geq 5nm$  of  $Re_{590}-Re$ , and it is most desirable that it is  $550 \geq 10nm$  of  $Re_{590}-Re$ . Moreover, it is desirable that it is also  $450 \geq 10nm$  of  $Re_{550}-Re$ .

[0024] A retardation value ( $Re$ ) is computed according to the following type.

Among a retardation (value  $Re$ ) =  $(nx-ny)xd$  type,  $nx$  is the refractive index (the maximum refractive index within a field) of the direction of a lagging axis within the field of  $\lambda/4$  plate,  $ny$  is the refractive index of a direction perpendicular to the lagging axis within the field of  $\lambda/4$  plate, and  $d$  are the thickness (nm) of  $\lambda/4$  plate. Furthermore, as for  $\lambda/4$  plate, it is desirable to satisfy the following type. In addition,  $(nx-nz)/(nx-ny)$  is indicated to be  $Nz$  factor below.

Among  $1.2 \leq (nx-nz)/(nx-ny) \leq 2$  type,  $nx$  is the refractive index of the direction of a lagging axis within the field of  $\lambda/4$  plate,  $ny$  is the refractive index of a direction perpendicular to the lagging axis within the field of  $\lambda/4$  plate, and  $nz$  are the refractive indexes of the thickness direction. Especially the desirable range of  $Nz$  factor is 1.4 to 1.8, and the range of the further more desirable range is 1.5 to 1.75. It is still more desirable that they are 10 thru/or 500 micrometers, it is desirable that they are 5 thru/or 1000 micrometers, and it is [ as for the thickness of the cellulose reed rate film of one sheet which constitutes  $\lambda/4$  plate, it is still more desirable that they are 30 thru/or 200 micrometers, and ] most desirable that they are 40 thru/or 120 micrometers.

[0025]  $\lambda/4$  plate may be produced from addition of a retardation modifier, the extending method which promotes an optical anisotropy at the time of cellulose reed rate film flow casting, and can produce the decussation compound which carried out rectangular arrangement of two sorts of functional groups from which wavelength dispersion nature differs on a polymer film, and the mixture of cylindrical liquid crystal with means, such as spreading and carrying out orientation.

[0026] If the laminating of [circular polarization of light plate]  $\lambda/4$  plate and the linearly polarized light film is carried out so that the include angle of the lagging axis within the field of  $\lambda/4$  plate and the polarization shaft of the linearly polarized light film may become 45 degrees substantially, a circular polarization of light plate will be obtained. In 45 degrees, it means substantially that they are 40 thru/or 50 degrees. It is more desirable that they are 42

thru/or 48 degrees, it is desirable that they are 41 thru/or 49 degrees, and it is [ as for the include angle of the lagging axis within the field of lambda/4 plate, and the polarization shaft of the polarization film it is still more desirable that they are 43 thru/or 47 degrees, and ] most desirable that they are 44 thru/or 46 degrees. As for lambda/4 plate of the linearly polarized light film, it is desirable to prepare a transparency protective coat in the field of the opposite side. It is desirable to prepare a rebound ace court layer on a transparency protective coat. It is desirable to prepare an acid-resisting layer in the outermost layer.

[0027] There are iodine system polarization film, and the color system polarization film and polyene system polarization film which use dichromatic dye as [linearly polarized light film] linearly polarized light film. Generally the iodine system polarization film and the color system polarization film are manufactured using a polyvinyl alcohol system film. It is desirable to arrange so that it may become 3 degrees or less, as for the include angle which the lagging axis of an optical compensation sheet and the transparency shaft of the linearly polarized light film make, it is still more desirable to arrange so that it may become 2 degrees or less, and it is most desirable to arrange so that it may become 1 degree or less.

[0028] The cellulose reed rate film which has a [optical compensation sheet] optical anisotropy can be used as an optical compensation sheet. As a transparency base material which has an optical anisotropy for a cellulose reed rate film, the optical anisotropy layer which fixed the orientation of discotheque liquid crystal can also be formed on it. It is indicated by JP,9-197397,A, 9-211444, 9-222600, 9-230333, 9-230334, 11-212078, 11-316378, the 11-352328 official report, etc. about the optical compensation sheet which has the optical anisotropy layer which fixed the orientation of discotheque liquid crystal.

[0029] The [orientation film] orientation film has the function to specify the direction of orientation of the discotheque liquid crystal of an optical anisotropy layer. The orientation film is a means like accumulation of the organic compound (an example, omega-tricosane acid, dioctadecyl methylanmonium chloride, stearyl acid methyl) by rubbing processing of an organic compound (preferably polymer), the method vacuum evaporationo of slanting of an inorganic compound, formation of the layer which has a micro groove, or the Langmuir-Blodgett's technique (LB film), and can be prepared. Furthermore, the orientation film which an orientation function produces is also known by grant of electric field, grant of a magnetic field, or optical exposure. As for the orientation film, forming by rubbing processing of a polymer is desirable. Polyvinyl alcohol is a desirable polymer. Especially the denaturation polyvinyl alcohol that the hydrophobic radical has combined is desirable. Since a hydrophobic radical has the discotheque liquid crystal and compatibility of an optical anisotropy layer, orientation of the discotheque liquid crystal can be carried out to homogeneity by introducing a hydrophobic radical into polyvinyl alcohol. A hydrophobic radical is combined with the principal chain end or side chain of polyvinyl alcohol. The carbon atomic number of a hydrophobic radical is [ six or more aliphatic series radicals (preferably an alkyl group or an alkenyl radical) or an aromatic series radical ] desirable. When combining a hydrophobic radical with the principal chain end of polyvinyl alcohol, it is desirable to introduce a connection radical between a hydrophobic radical and a principal chain end. -S-, -C(CN) R1-, -NR2-, -CS-, and those combination are included in the example of a connection radical. Above R1 And R2 A hydrogen atom or a carbon atomic number is the alkyl group (a carbon atomic number is the alkyl group of 1 thru/or 6 preferably) of 1 thru/or 6, respectively.

[0030] When introducing a hydrophobic radical into the side chain of polyvinyl alcohol, a carbon atomic number should just transpose a part of acetyl group (- CO-CH<sub>3</sub> ) of the vinyl acetate unit of polyvinyl alcohol to seven or more acyl groups (- CO-R<sub>3</sub> ). R<sub>3</sub> Carbon atomic numbers are six or more aliphatic series radicals or an aromatic series radical. Commercial denaturation polyvinyl alcohol (an example, MP103, MP203 and R1130, Kuraray Co., Ltd. make) may be used. As for whenever [ saponification / of the polyvinyl alcohol used for the orientation film (denaturation) ], it is desirable that it is 80% or more. (Denaturation) As for the polymerization degree of polyvinyl alcohol, it is desirable that it is 200 or more.

[0031] Rubbing processing is carried out by rubbing the front face of the orientation film several times in the fixed direction with paper or cloth. It is desirable to use the cloth with which die

length and a size transplanted hair to homogeneity in uniform fiber. Usually, rubbing processing rotates the roll which twisted the commercial rubbing cloth at high speed, and is performed by letting the polymer film which equipped the top or the bottom with the orientation film pass. the hand of cut of a roll may be the same as the conveyance direction of a film, or reverse is sufficient as it. Although that the direction and rubbing of a lagging axis of a cellulose reed rate film are 45 degrees makes a rubbing roll intersect perpendicularly and it is preferably performed to the conveyance direction of a film by the usual rubbing with the optical compensation sheet of this invention, in this invention, the direction of a lagging axis of a cellulose reed rate film is parallel to the conveyance direction of a film, and it is desirable to lean a rubbing roll to about 45 degrees to the conveyance direction of a film.

[0032] Moreover, when preparing the orientation film, it is desirable to prepare an under coat (glue line) between a cellulose reed rate film and the orientation film further. When a polymer film is a cellulose triacetate, it is desirable to prepare a glue line by saponifying with the saponification liquid which carries out thing spreading or was made to dissolve KOH in the solvent which distributed \*\* RACHIN to the methanol, and which includes alkali, especially IPA for the front face.

[0033] A [optical anisotropy layer] optical anisotropy layer is formed from a discotheque liquid crystallinity compound. Generally a discotheque liquid crystallinity compound has optically uniaxial [ negative ] optically. As for a discotheque liquid crystallinity compound, in an optical compensation sheet, what the angle of a disk side and a cellulose reed rate film side to make is changing in the depth direction of an optical anisotropic layer (hybrid orientation is carried out) is desirable. In addition, it is desirable that the direction where a retardation value becomes 0, and an optical axis do not exist in an optical anisotropy layer. As for an optical anisotropy layer, it is desirable to form by carrying out orientation of the discotheque liquid crystallinity compound, and fixing the discotheque liquid crystallinity compound of the orientation condition with the above-mentioned orientation film. As for a discotheque liquid crystallinity compound, fixing by the polymerization reaction is desirable. The thickness of an optical anisotropy layer is [0034] with that desirable they are 0.5 thru/or 100 micrometers and still more desirable their being 0.5 thru/or 30 micrometers. About a [discotheque liquid crystallinity compound] discotheque liquid crystallinity compound various reference (C. --- the volume Destrade et al., Mol.Crys.R.Liq.Cryst., vol.71, and for page 111 (1981); Chemical Society of Japan --) A quarterly issue chemistry total theory, No.22, the chemistry of liquid crystal, Chapter 5, The Chapter 10 second article (1994); B.Kohne et al. and Angew.Chem. It is indicated by Soc.Chem.Comm., page 1794;(1985) J.Zhang et al., J.Am.Chem.Soc., vol.116, and page 2655 (1994). About the polymerization of a discotheque liquid crystallinity compound, JP,8-27284,A has a publication. In order to fix a discotheque liquid crystallinity compound by the polymerization, it is desirable to combine a polymerization nature machine with the disc-like core of a discotheque liquid crystallinity compound as a substituent, to construct a bridge according to thermal polymerization or photopolymerization behind orientation, and to fix. However, if a polymerization nature machine is made to link with a disc-like core directly, it will become difficult to maintain an orientation condition in a polymerization reaction. Then, it is desirable to introduce a connection radical between a disc-like core and a polymerization nature machine.

[0035] For the example of the photopolymerization initiator which causes the polymerization reaction for maintaining an orientation condition and fixing the discotheque liquid crystallinity compound which carried out orientation alpha-carbonyl compound (a U.S. Pat. No. 2367661 number --- said --- each specification publication of No. 2367670) --- The acyloin ether (U.S. Pat. No. 2448828 number specification publication), alpha-hydrocarbon permutation aromatic series acyloin compound (U.S. Pat. No. 2722512 number specification publication), a polykaryotic quinone compound (a U.S. Pat. No. 3046127 number --- said --- each specification publication of No. 2951758) --- The combination of a thoria reel imidazole dimer and p-aminophenyl ketone (U.S. Pat. No. 3549367 number specification publication), An acridine, a phenazine compound (JP,60-105667,A, U.S. Pat. No. 4239850 number specification publication), and an OKISA diazole compound (U.S. Pat. No. 4212970 number specification publication) are contained. As for the amount of the photopolymerization initiator used, it is desirable that it is 0.01 thru/or 20 mass

[ of the solid content of coating liquid ] %, and it is still more desirable that it is 0.5 thru/or 5 mass %. As for the optical exposure for the polymerization of a discotheque liquid crystallinity molecule, it is desirable to use ultraviolet rays. exposure energy -- 20 thru/or 5000 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- things -- desirable -- 100 thru/or 800 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- things are still more desirable.

Moreover, in order to promote a photopolymerization reaction, an optical exposure may be carried out under heating conditions. A protective layer may be prepared on an optical anisotropy layer.

[0036] [Liquid crystal display] this invention is effective at a transparency mold, a reflective mold, and transreflective type any liquid crystal display. The display mode of a liquid crystal cell OCB (optically compensatory bend), HAN (hybrid aligned nematic), TN (twisted nematic), STN (supper twisted nematic), VA (vertical aligned), Which the mode of IPS (inch-plane switching), ECB (electrically controlled birefringence), and FLC (ferroelectric liquid crystal) may be used. Especially, OCB, HAN, TN, and ECB mode are desirable.

[0037] About the OCB method using the liquid crystal cell and it with which the pneumatic liquid crystal which shows bend orientation or hybrid orientation was enclosed, and the configuration of a HAN method liquid crystal display and a principle, the detail is shown in the U.S. Pat. No. 3118197 specification and the patent No. 3118197 official report. The liquid crystal display of this invention can be used also in a dark display and the NEMA reeve rack mode which is clear display when high, when the no MARI White mode which is a dark display when high [ applied voltage is low, and ], clear display and, or applied voltage is low. About the transparency mold of this invention, a reflective mold, and the drive method of a transreflective LCD, an active-matrix method is desirable and it is more more desirable than a simple matrix method to use TFT (Thin Film Transistor), TFD (Thin Film Diode), or MIM (Metal InsulatorMetal). About TFT, it is more desirable to use low-temperature polish recon or continuation grain boundary silicon.

[0038] For details, the volume for 142nd committee of "liquid crystal device handbook" Japan Society for the Promotion of Science, Others [ Kobayashi / Shunsuke / Baifukan besides Nikkan Kogyo Shimbun and Mitsuharu Okano "edited by liquid crystal application", and / "color liquid crystal display" ], Sangyo Tosho Publishing, "next-generation liquid crystal display technical" Tatsuo Uchida, Kogyo Chosakai Publishing, In the case of the transparency mold liquid crystal display indicated by the volume on the "latest" liquid crystal youngman study group of a liquid crystal display, sigma publication, as new "application" liquid crystal youngman study group editing as the foundation of liquid crystal:LCD, sigma publication, etc. (for example, in order of [ following ]), it can constitute.

[0039]

----- 9. Acid-resisting film 8. Linearly polarized light film 7.

Optical compensation sheet 73. Optically biaxial transparence base material (cellulose reed rate film according to this invention)

72. Orientation film 71. The optical anisotropic layer 6 which fixed the orientation of discotheque liquid crystal. Binder layer 5. Liquid crystal cell 57. Top glass substrate 56. Top transparent electrode layer 55. Top orientation film 54. Liquid crystal layer 53. Bottom orientation film 52. Bottom transparent electrode layer 51. Bottom glass substrate 4. Binder layer 3. Optical compensation sheet 33. Optical anisotropic layer which fixed the orientation of discotheque liquid crystal 32. Orientation film 31. Optically biaxial transparence base material (cellulose reed rate film according to this invention)

2. Linearly polarized light film 1. Transparency protective coat (cellulose triacetate film)

0. Back light ----- [0040] In the case of color display, a color filter layer can be prepared further. A color filter layer has the desirable thing which the liquid crystal cell (5) adjoined and which is established up and down. In the case of a reflective mold liquid crystal display (for example, in order of [ following ]), it can constitute.

[0041]

----- 4. Acid-resisting film 3. Linearly polarized light film 2.

lambda/4 plate (cellulose reed rate film according to this invention)

1. Liquid crystal cell 17. Top glass substrate 16. Top transparent electrode layer 15. Top orientation film 14. Liquid crystal layer 13. Bottom orientation film 12. Bottom transparent

electrode layer 11. Bottom glass substrate 0. Reflecting plate -----  
[0042] In the case of color display, a color filter layer can be prepared further. A color filter layer has the desirable thing which the liquid crystal cell 1 adjoined and which is established up and down. A reflector may be attached instead of a reflecting plate (0). Since the brightness of an image is furthermore increased, the reflection factor of a reflecting plate may be reduced and a back light may be used. Only a specular reflection component is reflected as the front face of a reflecting plate is smooth, and an angle of visibility may become narrow. Therefore, it is desirable to introduce concavo-convex structure (JP,07-333606,A publication) on the surface of a reflecting plate. When the front face of a reflecting plate is flat (instead of introducing concavo-convex structure into a front face), an optical diffusion film may be attached in one side (a cel side or outside) of the polarization film.

[0043]

[Example] [The example 1 of reference]

(Preparation of a cellulose acetate solution) It stirred having fed the following constituent into the mixing tank and heating it, each component was dissolved, and the cellulose acetate solution was prepared.

[0044]

----- cellulose acetate solution presentation -----

Whenever [ acetylation ] 61.1% of cellulose acetate The 100 mass sections Triphenyl phosphate (plasticizer) The 7.0 mass sections Biphenyl diphenyl phosphate (plasticizer) The 3.4 mass sections Methylene chloride (the 1st solvent) The 350 mass sections Methanol (the 2nd solvent) 35 mass sections ----- [0045]

(Preparation of a retardation rise agent solution) It stirred supplying and heating the retardation rise agent (SUMISORUBU TM165-F, Sumitomo Chemical make) 15 mass section, the methylene-chloride 75 mass section, and the methanol 15 mass section on another mixing tank, and the retardation rise agent solution was prepared.

[0046] (Production of a cellulose acetate film) The retardation rise agent solution 50 mass section was mixed and stirred in the cellulose acetate solution 495 mass section, and the dope was prepared. The addition of a retardation rise agent was 7 mass sections to the cellulose acetate 100 mass section. The obtained dope was cast using the band casting machine. The amount of residual solvents exfoliated the film of 50 mass % from the band, the amount of residual solvents carried out horizontal extension of the film of 37 mass % by 17% of draw magnification on 130-degree C conditions using the tenter, and it held for 30 seconds at 120 degrees C with the width of face after extension. Then, the clip was removed and the cellulose acetate film (width of face of 800mm, thickness of 60 micrometers) was manufactured.

[0047] It cast on the base material band of the cellulose acetate film production process of the example 1 of [example 1] reference, and the amount of residual solvents of the film which dried by hot blast and exfoliated carried out condensation recovery of the desiccation exhaust gas until it becomes 10% of the weight by the dry basis at -5 degrees C. The activated-charcoal-absorption layer recovered the desiccation exhaust air generated in the desiccation zone after it, dehydration separation of the collected solvent was carried out by distillation, and the partially aromatic solvent (mass ratio: a methylene chloride / methanol =92/8) of a methylene chloride and a methanol was obtained. The cellulose acetate film was manufactured like the example 1 of reference except having used the obtained partially aromatic solvent as the methylene chloride (the 1st solvent) in preparation of a cellulose acetate solution and methanol (the 2nd solvent) of the example 1 of reference. The thickness of a film was 59 micrometers.

[0048] The [example 2 of reference] cellulose acetate solution was used as a dope as it was (a retardation rise agent solution is not mixed). The dope was made into 50 degrees C and it cast on the flow casting base material of mirror plane stainless steel through flow casting GIZA. Flow casting base material temperature is 10 degrees C, flow casting speed is a part for 40m/, and the spreading width of face was set to 80cm. Desiccation ventilated the 120-degree C desiccation wind. After 2 minutes, it stripped off from the flow casting base material of mirror plane stainless steel, it dried at 150 more degrees C after that for 30 minutes for 110 degrees C and 10 minutes, and the cellulose acetate film (60 micrometers of thickness) was obtained.

[0049] It cast on the base material band of the cellulose acetate film production process of the example 2 of the [example 1 of comparison] reference, and the amount of residual solvents of the film which dried by hot blast and exfoliated carried out condensation recovery of the desiccation exhaust gas until it becomes 10% of the weight by the dry basis at -5 degrees C. The activated-charcoal-absorption layer recovered the desiccation exhaust air generated in the desiccation zone after it, dehydration separation of the collected solvent was carried out by distillation, and the partially aromatic solvent (mass ratio: a methylene chloride / methanol =92/8) of a methylene chloride and a methanol was obtained. The cellulose acetate film was manufactured like the example 2 of reference except having used the obtained partially aromatic solvent as the methylene chloride (the 1st solvent) in preparation of a cellulose acetate solution and methanol (the 2nd solvent) of the example 2 of reference.

[0050] (Evaluation of a cellulose acetate film) The defect (it recognizes as a foreign matter) when producing die length of 200m for the cellulose acetate film produced in the examples 1 and 2 of reference, the example 1, and the example 1 of a comparison continuously was investigated. A result is shown in the 1st table.

[0051] (Measurement of an optical property) About the produced cellulose acetate film, Re retardation value (Re) and the Rth retardation value (Rth) in the wavelength of 632.8nm were measured using the ellipsometer (M-150, Jasco Corp. make). Each measurement was performed crosswise by ten points at equal intervals, and the average was calculated. A result is shown in the 1st table. Standard deviation was computed about Re and width of face (\*\*) showed.

[0052]

[Table 1]

The 1st table	film A retardation	The manufacture approach	Solvent Rise agent Re Rth A foreign matter
---------------	--------------------	--------------------------	--

- example 1 Recovery Addition 40**0.7nm	171nm Zero piece	Example 1 of reference	New
Addition 38**1.0nm	170nm One piece	Example 1 of a comparison	Recovery Nothing
7**2.0nm	25nm Three pieces	Example 2 of reference	Those without new
			7**0.9nm 25nm One piece

[0053] [The example 3 of reference]

(Production of lambda/4 plate) In the room temperature, the mixed dissolution of trans-1, the 4-n-heptyl phenol diester 1.00 mass section of 4-cyclohexane dicarboxylic acid, the methylene-chloride 544 mass section, the methanol 99 mass section, and the n-butanol 20 mass section was carried out whenever [ average acetylation ] as 60.1% of cellulose triacetate 120 mass section, the triphenyl phosphate 9.4 mass section, the biphenyl diphenyl phosphate 4.8 mass section, and a retardation rise agent, and the solution (dope) was prepared. The obtained dope was cast on the band of the stainless steel nature which is moving, and through desiccation of the 45-degree C zone was carried out for the 25-degree C zone for 5 minutes for 1 minute. The amount of solvent residuals after desiccation was 30 mass %. The film was exfoliated from the band after that, the rolling-up rate was made larger than the bearer rate of a band, and it extended in the conveyance direction at 130 degrees C. It enabled it to contract a direction perpendicular to the extension direction freely. It dried through the 120-degree C zone for 30 minutes after extension, the oriented film was rolled round, and the cellulose acetate film (lambda/4 plate) was produced. The amount of solvent residuals after extension was 0.1 mass %. Thus, the thickness of the obtained film was 102 micrometers.

[0054] [Example 2]

(Production of lambda/4 plate) The solvents (a methylene chloride, a methanol, and n-butanol) used in the example 3 of reference were collected like the example 1. The cellulose acetate film (lambda/4 plate) was produced like the example 3 of reference except having used the collected solvent.

[0055] (Evaluation of a cellulose acetate film) About the obtained cellulose acetate film (lambda/4 plate), the retardation value (Re) in the wavelength of 450nm, 550nm, and 590nm was measured using the ellipsometer (M-150, Jasco Corp. make). Furthermore, from the refractometry by the ABBE refractive-index meter, and measurement of the angular dependence of a retardation, it asked for the refractive index  $n_x$  of the direction of a lagging axis within the field in the wavelength of 550nm, the refractive index  $n_y$  of a direction perpendicular to the lagging axis

within a field, and the refractive index  $n_z$  of the thickness direction, and the value of  $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$  was calculated. The above result is shown in the 2nd table.

[0056]

[Table 2]

The 2nd table ————— A film Re450 Re550 Re590 The  
 Re590-Re450 manufacture approach Solvent (nm) (nm) (nm) (nm) Nz —————

----- Example 2 Recovery 122.0 137.4 143.0 21.0 Example 3 of 1.61 reference New  
123.3 137.2 144.8 21.5 1.60 ----- [0057] [Example 3]

(Saponification processing of a cellulose acetate film) It was immersed in the sodium-hydroxide water solution of 1.5 conventions of the cellulose acetate film produced in the example 1 for 2 minutes at 55 degrees C. It washed in the wash bath tub of a room temperature, and neutralized using the sulfuric acid of a decinormal at 30 degrees C. Again, it washed in the wash bath tub of a room temperature, and dried by 100 more-degree C warm air. Thus, the front face of a cellulose acetate film was saponified.

[0058] (Formation of the orientation film) It is coating liquid of the following presentation in one field of the cellulose acetate film (transparence base material) which carried out saponification processing at the wire bar coating machine of #14 24 ml/m<sup>2</sup> It applied. It dried for 150 seconds by 90 more-degree C warm air for 60 seconds by 60-degree C warm air. Next, rubbing processing was carried out in the extension direction (it is mostly in agreement with a lagging axis) of the cellulose acetate film B (transparence base material), and the 45-degree direction, and the orientation film was formed in them.

[0059]

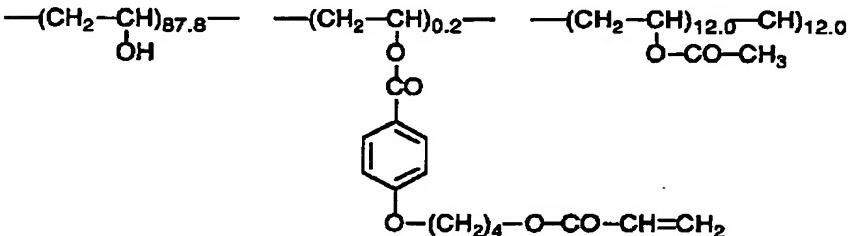
#### - orientation film coating liquid presentation

The following denaturation polyvinyl alcohol 30 mass sections

Water The 390 mass sections Methanol The 115 mass sections Glutaraldehyde (cross linking agent) 2.5 mass sections \_\_\_\_\_ [0060]

[Formula 1]

## 変性ポリビニルアルコール



[0061] (Formation of an optical anisotropy layer) On the field which performed rubbing processing of the orientation film, the following coating liquid was applied with the wire bar of #3. This was stuck on the metal frame, it heated for 2 minutes in the 130-degree C thermostat, and orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule was carried out. Next, UV irradiation was carried out for 1 minute using the 120 W/cm high-pressure mercury-vapor lamp at 130 degrees C, and the polymerization of the discotheque liquid crystallinity molecule was carried out. Then, it cooled radiationally to the room temperature. Thus, the optical anisotropy layer was formed and the optical compensation sheet was produced.

[0062]

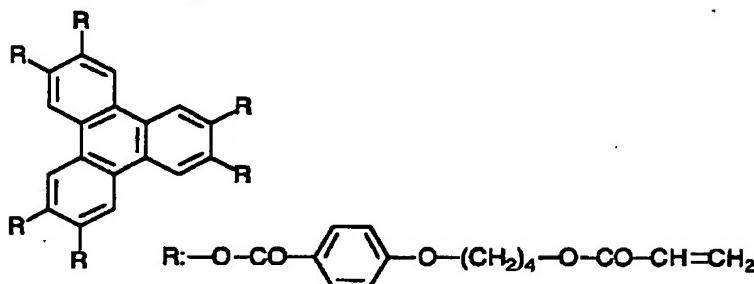
optical anisotropy layer coating liquid presentation –

The following discotheque liquid crystallinity molecule  
42 mass sections Ethyleneoxide conversion trimethylolpropane triacrylate (V#360, product made  
from Osaka Organic chemistry) Five mass sections Cellulose acetate butylate (CAB 551-0.2,  
made in Eastman Chemical) One mass section Cellulose acetate butylate (CAB 531-1, made in  
Eastman Chemical) The 0.2 mass section Photopolymerization initiator (the IRUGA cure -907,  
Ciba-Geigy make) The 1.5 mass sections Sensitizer (kaya cure-DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd.  
make) 0.5 mass section Methyl ethyl ketone 100 mass sections

----- [0063]

[Formula 2]

## ディスコティック液晶性化合物



[0064] About the produced optical compensation sheet, Re (0 degree), Re (40 degrees), and Re (-40 degrees) were measured in the wavelength of 633nm using the ellipsometer (M-150, Jasco Corp. make). A result is shown below.

Re (0 degree) : 38nmRe(40 degrees):126nmRe(-40 degrees):44nm[0065] (Production of a elliptically-polarized-light plate) Iodine was made to stick to the extended polyvinyl alcohol film, and the linearly polarized light film was produced. Next, the transparency base material side of the produced optical compensation sheet was stuck on one side of the linearly polarized light film A using polyvinyl alcohol system adhesives. It has arranged so that the lagging axis of a transparency base material and the transparency shaft of the linearly polarized light film may become parallel. Consequently, the include angle which the transparency shaft of the direction of the lagging axis of a transparency base material and the linearly polarized light film makes was 0.3 degrees. Subsequently, saponification processing of the commercial cellulose triacetate film (FUJITAKU TD80UF, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) was carried out like the above, and the saponified field was stuck on the opposite side (side which did not stick an optical compensation sheet) of the linearly polarized light film using acrylic and an urethane system binder. Thus, the elliptically-polarized-light plate was produced.

[0066] (Production of a bend orientation liquid crystal cell) The polyimide film was prepared in the glass substrate with an ITO electrode as orientation film, and rubbing processing was performed to it at the orientation film. Facing each other and a cel gap were set as 6 micrometers by the arrangement to which the direction of rubbing becomes parallel about two obtained glass substrates. deltan poured the liquid crystallinity compound (ZLI1132, Merck Co. make) of 0.1396 into the cel gap, and the bend orientation liquid crystal cell was produced.

[0067] (Production of a liquid crystal display) Two elliptically-polarized-light plates were stuck so that the produced bend orientation cel might be pinched. It has arranged so that the direction of rubbing of an optical anisotropy layer where the optical anisotropy layer of a elliptically-polarized-light plate meets a cel substrate, and meets the direction of rubbing of a liquid crystal cell and it may serve as anti-parallel, and the liquid crystal display was produced.

[0068] It replaced with the cellulose acetate film produced in the [example 4 of reference] example 1, and the liquid crystal display was produced like the example 3 except having used the cellulose acetate film produced in the example 1 of reference.

[0069] It replaced with the cellulose acetate film produced in the [example 2 of comparison] example 1, and the liquid crystal display was produced like the example 3 except having used the cellulose acetate film produced in the example 1 of a comparison.

[0070] It replaced with the cellulose acetate film produced in the [example 5 of reference] example 1, and the liquid crystal display was produced like the example 3 except having used the cellulose acetate film produced in the example 2 of reference.

[0071] (Evaluation of a liquid crystal display) the liquid crystal cell of the produced liquid crystal display -- white -- display electrical-potential-difference 1.8V and black display electrical-potential-difference 5.8V were impressed, and the angle of visibility was measured in eight steps from a black display (L1) to a white display (L8) using the measurement machine (EZ-Contrast 160D, product made from ELDIM). The contrast ratio made the include angle which does not

have the tone reversal by the side of black ten or more the angle of visibility. A result is shown in the 3rd table. Furthermore, viewing estimates the punctiform white omission part (it is called a luminescent-spot defect below) by the leakage at bulb of light in the screen (21.5cmx28.5cm) when making a liquid crystal display a black display, and the result (number) is also shown in the 3rd table.

[0072]

[Table 3]

The 3rd table	liquid crystal Film	A rise	An angle of visibility	Brightness	defective display	The manufacture approach	Solvent Agent	Left	The right
Above									
Below									
The number									
Recovery	Addition	80 degrees	80 degrees	80 degrees	73 degrees	The example 4 of zero-piece reference example 1 of reference New	Addition	80-degree80 "	79 degrees
69"	45-degree	example 5 of three-piece reference	example 1 of a comparison Recovery	Nothing	72 degrees	Example 2 of an one-piece comparison Example 1 of a comparison Recovery Nothing	72 degrees	72 degree 69"	72 degrees
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
72 degrees	71 degrees	69 degree	46"	One piece	—	Example 3	Example 1	—	—

[0073] The cellulose acetate film was produced like the example 1 of a comparison except having changed [example 4] thickness into 40 micrometers. On a cellulose acetate film, it is a heat cross-linking fluorine-containing polymer (JN-7228 and 6% of solid content concentration). To 210 made from JSR g, it is the silica sol (MEK-ST) of the mean particle diameter of 10–20nm, and solid content concentration 30 mass %. 18 made from Nissan Chemistry g, and MEK200g After addition and stirring, Applied the coating liquid for low refractive-index layers filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures by the bar coating machine, and heated for 10 minutes at 120 degrees C after 5-minute desiccation by 80 degrees C, the polymer was made to construct a bridge, the low refractive-index layer with a thickness of 0.1 micrometers was formed, and the acid-resisting film was produced. In production of the liquid crystal display of an example 3, the liquid crystal display was similarly produced except having changed the polarizing plate and the stuck protection film into the protection film with acid resisting produced above. When the image displayed on the produced equipment was checked, in addition to expansion of an angle of visibility, and amelioration of a luminescent-spot defect, the check was carried out for the improvement of the transverse-plane contrast by acid resisting.

[0074] [Example 5]

A polyvinyl alcohol (PVA) film 2.0g [/l.] iodine, (Production of the linearly polarized light film) It is immersed in the water solution of potassium iodide 4.0 g/l for 240 seconds at 25 degrees C. Furthermore, introduce into the water solution of boric-acid 10 g/l after 60-second immersion at 25 degrees C at a tenter drawing machine, extend 5.3 times, and the tenter was made crooked to the extension direction, width of face was kept constant after that, and making it contract, it seceded from the back tenter dried in 80-degree-C ambient atmosphere, and rolled round. The water content of the PVA film before extension initiation was 31%, and the water content after desiccation was 1.5%. The bearer rate difference of a tenter clip on either side was less than 0.05%, and the angle which the center line of the film introduced and the center line of the film sent to degree process make was 46 degrees. Siwa in a tenter outlet and film deformation were not observed. 45 degrees of absorption shaft orientations of the obtained linearly polarized light film inclined to the conveyance direction (longitudinal direction) of a tenter, and they were 43.7% of permeability in 550nm of this linearly polarized light film, and 99.97% of degree of polarization.

[0075] After a dilute sulfuric acid and water washing enough after immersing the acid-resisting film produced in the example 4, and lambda/4 plate (cellulose acetate film) produced in the example 2 for 1 minute in 1.555-degree C NNaOH water solution and saponifying both sides, and drying, (Production of a circular polarization of light plate) Polyvinyl alcohol system adhesion material was applied to the thickness of about 30micro at one side, respectively, it dried at lamination and 80 more degrees C with a roll two roll on both sides of the above-mentioned linearly polarized light film, and the circular polarization of light plate was created. The thickness of this circular polarization of light plate was about 227 micrometers.

[0076] (Production of a HAN mold liquid crystal cell) The polyimide film was prepared in the glass substrate with an ITO electrode as orientation film, and rubbing processing was performed. One

more glass substrate with an ITO electrode was prepared, and the SiO vacuum evaporation film was prepared as orientation film. These two glass substrates have been arranged so that orientation film may counter, and it joined by cel gap 5micrometer, the liquid crystal ZLI1132 ( $\Delta n=0.1396$ ) by Merck Co. was poured in, and the HAN mold liquid crystal cell was produced.

The retardation ( $R_{e2}$ ) of the liquid crystal layer of the obtained liquid crystal cell is 698nm.

[0077] (Production of a HAN orientation mode reflective mold liquid crystal display) To the reflecting plate currently used for the commercial reflective mold liquid crystal display Stick a HAN mold liquid crystal cell and an optical compensation sheet is made for the direction of rubbing of a liquid crystal cell and the direction of rubbing of an optical compensation sheet to serve as anti-parallel on it. An acrylic binder is attached to the cellulose triacetate side of an optical compensation sheet. Lamination, Coating of the acrylic adhesives was carried out to lambda / 4 plate side of the circular polarization of light plate furthermore mentioned above on this, and the liquid crystal display in lamination and HAN orientation mode was created so that the lagging axis of lambda/4 plate of a circular polarization of light plate might become parallel to the direction of rubbing of a liquid crystal cell.

[0078] It replaced with lambda/4 plate produced in the [example 6 of reference] example 2, and the HAN orientation mode reflective mold liquid crystal display was produced like the example 7 except having used lambda/4 plate produced in the example 3 of reference.

[0079] (Evaluation of a liquid crystal display) the liquid crystal cell of the liquid crystal display produced in the example 5 and the example 6 of reference -- the square wave electrical potential difference of 1kHz -- white -- display electrical-potential-difference 2V -- it impressed black display electrical-potential-difference 6V, and the transverse-plane contrast ratio was measured using the measurement machine (EZ-Contrast 160D, product made from ELDIM). Furthermore, the angle of visibility (include-angle range where a contrast ratio becomes five or more) of a longitudinal direction (the direction of rubbing and the rectangular direction of a cel) was investigated. The angle of visibility from which the contrast ratio from a transverse plane is 25, and the liquid crystal display of an example 5 serves as a contrast ratio 2 was as a result of [ good ] 120 degrees or more of upper and lower sides, and 120 degrees or more of right and left. Furthermore also in the white display, it has checked that neutral gray was displayed without a tint also in the black display. The liquid crystal displays of the example 6 of reference of contrast or a tint were also an example 5 and equivalent level.

[0080] Instead of the cellulose acetate of the [example 6] example 1, the cel low SHIASHI rate shown in Table 4 was produced similarly to an example 1 except use (from 1-A-C to 36-A-C). Each cellulose reed rate was produced [ Japan Institute of Invention and Innovation public presentation technique / No. (March 15, 2001 issue) 1745 / 2000 to ] by the approach of a publication. Evaluation was also carried out by the same approach as an example 1, and the same effectiveness as this invention was checked.

[0081]

[Table 4]

各原継は、横軸(要因:1~33)と、横軸(変化量:A~E)のマトリクスで表す。  
具体例:サンプル3-Bとは、パルプ分子量71万の原料から作成した結果を表す。

項目	A	B	C	D	E
1 原料の天然セルロースの分子量	50万	100万	150万	サンプルなし	サンプルなし
2 医料の精製リソース分子量	8万	30万	50万	サンプルなし	サンプルなし
3 原料の木材ペルプ分子量	8万	71万	134万	サンプルなし	サンプルなし
4 原料セルロースの精製リソース/木材ペルプ比	10/90	50/50	80/10	サンプルなし	サンプルなし
5 酸化カルシウムと酸化マグネシウムの添加量	50ppb	200ppm	500ppm	サンプルなし	サンプルなし
6 $\alpha / (\alpha + \beta)$ -セルロース比	80%	90%	100%	サンプルなし	サンプルなし
7 パルプ種類	広葉樹ペルプ	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
8 ハーブ種類	針葉樹ペルプ	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
9 原料中の中性糖皮膚成分のアノース/キロース比	0.35/1	1.4/1	2.6/1	サンプルなし	サンプルなし
10 上記種のアノース、キロース総合有量	0.1	2	4	サンプルなし	サンプルなし
11 結晶化度(%)	50%	70%	80%	サンプルなし	サンプルなし
12 結晶化発热量	3.5J/g	0.3	15	サンプルなし	サンプルなし
13 セルロースの質換度 A+B	2.8	2.6	3	3	2.8
(A:アセチル基の質換度、B:没食子酸3~5のアシートの質換度)	2	2.6	2.2	3	2.5
B	0.8	0	0.8	0	0.3
14 脱化度	58	60.2	62.5	サンプルなし	サンプルなし
15 6位置換度(%) 質換基はアセチル基	32	33	34	サンプルなし	サンプルなし
16 6位置換基 質換度は33%	プロピオニル基	ブチロイル基	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
18 製造時の活性化工程質量 (対ペルプ質量比)	30	45	60	サンプルなし	サンプルなし
19 プロピオニル基水溶性量 (対ペルプ質量比)	250	265	280	サンプルなし	サンプルなし
20 アセチル化時質換量(対ペルプ質量比)	350	430	500	サンプルなし	サンプルなし
21 アセチルセルロース生成後の酸化剤(過酸化水素)量 (対セルロースアセチート比)	0.1	1	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
22 アセチルセルロース生成後の酸化剤(過酸化水素)量(対セルロースアセチート比)	0.1	1	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
23 上記過酸化水素(1部)の処理温度	30°C	50	70	サンプルなし	サンプルなし
24 上記過酸化水素(1部)の処理温度	30°C	50	70	サンプルなし	サンプルなし
25 フリカッセイ(ナトリウム、カリウム、鉄)の洗浄度で更に10%、 フリカッセイ(土壌金属)カルシウム塩、マグネシウム塩を生成後追加	50ppb	200ppm	500ppm	サンプルなし	サンプルなし
26 鉄化合物(洗浄程度で変化)	1000ppm	200	1	サンプルなし	サンプルなし
27 鉛平均重合度(生成条件と原継から割合)	200	300	500	700	サンプルなし
28 低分子量(アセトン可溶量)(%)	10%	5	2	サンプルなし	サンプルなし
29 酸化反応時の触媒液質量(対セルロースアセチート比)	10	12.5	15	サンプルなし	サンプルなし
30 含水率	2%	0.7	0.3	サンプルなし	サンプルなし
31 CTA 125(メチクロ・メタ=0/1)色差計	0.1	4	7	サンプルなし	サンプルなし
32 CTA 125(メチクロ・メタ=0/1)温度計	0.05%	0.7	4	サンプルなし	サンプルなし
33 CTA 8g/メチクロ・メタ=0/1(125.8g)	60%	80	90	サンプルなし	サンプルなし

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-260715

(P2003-260715A)

(43)公開日 平成15年9月16日 (2003.9.16)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク <sup>*</sup> (参考)
B 2 9 C	41/28	B 2 9 C	2 H 0 4 9
	41/34		2 H 0 9 1
G 0 2 B	5/30	G 0 2 B	4 F 2 0 5
G 0 2 F	1/1335	G 0 2 F	5 0 0
	5 0 0		5 1 0
	5 1 0		

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-62361(P2002-62361)

(22)出願日 平成14年3月7日 (2002.3.7)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 林 博司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロースアシレートフィルムの製造方法

(57)【要約】

【課題】 回収溶剤を使用して、環境にやさしく、  
製造コストを下げた、均一性に優れた電子ディスプレイ  
材料用の光学異方性の大きいセルロースアシレートフィ  
ルムを製造する。

【解決手段】 セルロースアシレートを溶剤に溶解する  
工程、得られたセルロースアシレート溶液を流延ダイか  
ら支持体上に流延する工程、形成されたセルロースアシ  
レートフィルムを支持体から剥ぎ取る工程、剥ぎ取った  
セルロースアシレートフィルムを乾燥して、特定の光学  
的性質を有するセルロースアシレートフィルムを製造す  
る工程、および溶液の流延からフィルムの乾燥までに気  
化した溶剤を80乃至98質量%回収して、セルロース  
アシレートを溶剤に溶解する工程で使用する溶剤として  
供給する工程によりセルロースアシレートフィルムを製  
造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程、得られたセルロースアシレート溶液を流延ダイから支持体上に流延する工程、形成されたセルロースアシレートフィルムを支持体から剥ぎ取る工程、剥ぎ取ったセルロースアシレートフィルムを乾燥して、波長632.8nmで測定したReレターデーション値が20～250nm、波長632.8nmで測定したRthレターデーション値が70～400nmの範囲であるセルロースアシレートフィルムを製造する工程、および溶液の流延からフィルムの乾燥までに気化した溶剤を80乃至98質量%回収して、セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程で使用する溶剤として供給する工程からなるセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項2】 セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程、得られたセルロースアシレート溶液を流延ダイから支持体上に流延する工程、形成されたセルロースアシレートフィルムを支持体から剥ぎ取る工程、剥ぎ取ったセルロースアシレートフィルムを乾燥して、波長450nmで測定したReレターデーション値(Re450)が100～125nm、波長590nmで測定したReレターデーション値(Re590)が120～160nm、Re590-Re450が2nm以上、波長550nmで測定した(n<sub>x</sub>-n<sub>z</sub>)/(n<sub>x</sub>-n<sub>y</sub>)の値が1.2乃至2.0であるセルロースアシレートフィルムを製造する工程、および溶液の流延からフィルムの乾燥までに気化した溶剤を80乃至98質量%回収して、セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程で使用する溶剤として供給する工程からなるセルロースアシレートフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、溶剤を再利用しながらセルロースアシレートフィルムを製造する方法に関する。特に本発明は、光学異方性が大きく、電子ディスプレイ材料に適したセルロースアシレートフィルムを、溶剤を再利用しながら製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶表示装置(LCD)は、CRT(catode ray tube)と比較して、薄型、軽量、低消費電力等の優れた特徴をもち、広範囲に使用されている。現在最も普及しているのは、ねじれネマティック液晶を使用するTN方式(Twisted Nematic mode)であるが、視野角特性や、応答速度の点で課題があり、数多くのLCDモードが試みられている。又消費電力他の点から、反射型の液晶表示装置も提案されている。現在提案されている液晶モードは、TN(twisted nematic)、STN(support twisted nematic)、VA(vertical aligned)、IPS(in-plane switching)、ECB(electrically controlled birefringence)、FLC(ferroelectric liquid crystal)

a1)、OCB(optically compensatory bend)、HAN(Hybrid alignednematic)およびECB(electrically controlled birefringence)が代表的である。

【0003】 上述した液晶表示装置には、従来より、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリカーボネート、及び変性ポリカーボネート等多くのポリマーが使用される。機能としては、それ自体で光学異方性を発現のほか、液晶セルの基板、及び偏光板の保護フィルム等があり、さらに上記の機能を複合させる事で、液晶表示装置全体を薄層化する等の機能も実現できる。その中で、セルロースアシレートはかなり汎用に使用されており、溶液製膜で製造されるが、溶剤のメチレンクロライドの回収が、環境保持、製造コスト低減から課題である。又技術的にも、溶剤のみの完全な回収は技術的にも困難であり、精製度を上げると、逆に多大な費用がかかる。感光材料用のセルロースアシレート支持体は回収溶剤は用いて製造されているが、光学特性(異方性)を精密に制御しなければならない電子ディスプレイ材料用途では、製造上の均一性(異物なし)など感光材料用支持体よりも厳しい状況で、まだ問題が残っていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、回収溶剤を使用して、環境にやさしく、製造コストを下げた、均一性に優れた電子ディスプレイ材料用の光学異方性の大きいセルロースアシレートフィルムを製造することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、下記のセルロースアシレートフィルムの製造方法により達成された。

(1) セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程、得られたセルロースアシレート溶液を流延ダイから支持体上に流延する工程、形成されたセルロースアシレートフィルムを支持体から剥ぎ取る工程、剥ぎ取ったセルロースアシレートフィルムを乾燥して、波長632.8nmで測定したReレターデーション値が20～250nm、波長632.8nmで測定したRthレターデーション値が70～400nmの範囲であるセルロースアシレートフィルムを製造する工程、および溶液の流延からフィルムの乾燥までに気化した溶剤を80乃至98質量%回収して、セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程で使用する溶剤として供給する工程からなるセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【0006】 上記Reレターデーション値およびRthレターデーション値は、それぞれ、下記式(I)および(II)で定義される値である：

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

[式中、n<sub>x</sub>は、セルロースアシレートフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり；n<sub>y</sub>は、セルロースアシ

ートフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、セルロースアシレートフィルムの厚み方向の屈折率であり；そして $d$ は、セルロースアシレートフィルムの厚さである】。

【0007】(2) セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程、得られたセルロースアシレート溶液を流延ダイから支持体上に流延する工程、形成されたセルロースアシレートフィルムを支持体から剥ぎ取る工程、剥ぎ取ったセルロースアシレートフィルムを乾燥して、波長450nmで測定したReレターデーション値( $Re_{450}$ )が100～125nm、波長590nmで測定したReレターデーション値( $Re_{590}$ )が120～160nm、 $Re_{590}-Re_{450}$ が2nm以上、波長550nmで測定した $(n_x-n_z)/(n_x-n_y)$ の値が1.2乃至2.0であるセルロースアシレートフィルムを製造する工程、および溶液の流延からフィルムの乾燥までに気化した溶剤を80乃至98質量%回収して、セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程で使用する溶剤として供給する工程からなるセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【0008】上記 $(n_x-n_z)/(n_x-n_y)$ の値は、下記式(III)で定義するように、Nzファクターと称する場合もある：

$$(III) Nz = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$$

[式中、 $n_x$ は、セルロースアシレートフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、セルロースアシレートフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、セルロースアシレートフィルムの厚み方向の屈折率である]。

【0009】(3) セルロースアシレートが、セルロースアセテートである(1)または(2)に記載の製造方法。

(4) セルロースアセテートが、55.0乃至61.5%の酢化度を有する(3)に記載の製造方法。

(5) セルロースアシレートに加えて、芳香族環を少なくとも二つ有し、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しない分子構造を有する化合物を溶剤に添加する(1)または(2)に記載の製造方法。

(6) 20乃至60μmの厚みを有するフィルムを製造する(1)または(2)に記載の製造方法。

(7) フィルムを乾燥する工程の後で、さらにフィルムを延伸する工程を実施する(1)または(2)に記載の製造方法。

(8) 吸着回収法、凝縮回収法またはそれらの組み合わせで溶剤を回収する(1)または(2)に記載の製造方法。

【0010】製造したセルロースアシレートフィルムは、下記の光学補償シート、円偏光板、あるいは液晶表示装置に用いることができる。

(9) 上記(1)で製造したセルロースアシレートフィ

ルムに、液晶性化合物からなる光学異方性層を設けた光学補償シート。

(10) 上記(2)で製造したセルロースアシレートフィルムの上に直線偏光膜を積層し、セルロースアシレートフィルムの遅相軸と直線偏光膜の偏光軸とが45°の角度となるように配置した円偏光板。

(11) 液晶セル、光学補償シートおよび偏光板を、この順序で有する液晶表示装置であって、光学補償シートが、(1)または(2)で製造したセルロースアシレートフィルムを含むことを特徴とする液晶表示装置。

【0011】

【発明の実施の形態】【回収工程】溶液製膜における溶剤回収は、従来から知られている方法（吸着回収法、凝縮回収法、及び両者併用法）で実現できる。吸着回収法は、製膜、乾燥部分で蒸発したガスをダクトで捕集し、活性炭吸着塔に送られ、吸着によって捕集するもので、98%以上の回収率がある。さらにスチームによる脱着を併用する事で、水不溶のメチレンクロライドと、水可溶のメタノールに分離する事も可能である。溶剤の精製度と操作は簡単であるが、ランニングコストが大きい欠点がある。凝縮回収法は製膜機の溶剤を回収し凝縮するもので、溶剤の汚染度が低い事、及びランニングコストが低い長所を有するが、回収率が低い短所を有する。環境にやさしく、回収率を上げる点からは吸着回収法が望まれている。

20 【0012】[セルロースアシレートフィルム] セルロースアシレートは、セルロースとカルボン酸とのエステルである。カルボン酸は、低級脂肪酸であることが好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2(セルロースアセテート)、3(セルロースプロピオネート)または4(セルロースブチレート)であることが好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。セルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートの酢化度は、59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートフィルムが好ましい。酢化度は、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91(セルロースアセテート等の試験法)におけるアセチル化度の測定および計算に従う。

30 【0013】セルロースの2、3、6位のヒドロキシルは、均等に置換されるのではなく、一般に6位ヒドロキシルの置換度が小さくなる傾向がある。本発明では、セルロースアセテートの6位ヒドロキシルの置換度が、2位および3位に比べて、同程度または多いほうが好ましい。2、3、6位の置換度の合計に対する6位置換度の割合は、30乃至40%であることが好ましい。6位置換度の割合は、31%以上であることが好ましく、32%以上であることがさらに好ましい。6位置換度は、

50 【0014】セルロースの2、3、6位のヒドロキシルは、均等に置換されるのではなく、一般に6位ヒドロキシルの置換度が小さくなる傾向がある。本発明では、セルロースアセテートの6位ヒドロキシルの置換度が、2位および3位に比べて、同程度または多いほうが好ましい。2、3、6位の置換度の合計に対する6位置換度の割合は、30乃至40%であることが好ましい。6位置換度の割合は、31%以上であることが好ましく、32%以上であることがさらに好ましい。6位置換度は、

0.88以上であることが好ましい。セルロースの6位は、アセチル以外にも、炭素原子数3以上のアシル基（例、プロピオニル、ブチロイル、パレロイル、ベンゾイル、アクリロイル）で置換されていてもよい。各位置の置換度の測定は、NMRにより実施できる。また、セルロースアセテートの粘度平均重合度（DP）は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、ポリマーフィルムは、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによるMw/Mn（Mwは質量平均分子量、Mnは数平均分子量）の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的なMw/Mnの値としては、1.0乃至1.7であることが好ましく、1.3乃至1.65であることがさらに好ましく、1.4乃至1.6であることが最も好ましい。

【0014】セルロースアセテートとして、特開平11-5851号公報の段落番号0043～0044に記載されている合成例1、段落番号0048～0049に記載されている合成例2、そして段落番号0051～0052に記載されている合成例3の合成方法により得られたセルロースアセテートを用いることができる。セルロースアセテートフィルムの素材、各種添加剤、特性、製法等については、発明協会公開技報（公技2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）に詳細に記載されている。

【0015】光学補償シートの透明支持体として使用する場合、セルロースアシレートフィルムは光学異方性を有することが好ましい。光学異方性の程度を表すReレターデーション値およびRthレターデーション値は、それぞれ、下記式（I）および（II）で定義される。

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式（I）および（II）において、nxは、フィルム面内の遅相軸方向（屈折率が最大となる方向）の屈折率である。式（I）および（II）において、nyは、フィルム面内の進相軸方向（屈折率が最小となる方向）の屈折率である。式（II）において、nzは、フィルムの厚み方向の屈折率である。式（I）および（II）において、dは、単位をnmとするフィルムの厚さである。

【0016】光学補償シートの透明支持体として使用するセルロースアシレートフィルムのReレターデーション値は20～250nm、Rthレターデーション値は70～400nmの範囲である。Reレターデーション値は35～200nmであることが好ましい。Rthレターデーション値は75～300nmの範囲であることがさらに好ましい。なお透明支持体の複屈折（△n：nx-ny）は、0.00025から0.00088であることが好ましく、0.0004から0.0008であることがさらに好ましい。また、透明支持体の厚み方向の複屈折率{ (nx+ny) / 2 - nz }は、0.00088から0.0009であることが好ましく、0.0009

5から0.0045であることがさらに好ましい。

【0017】セルロースアシレートフィルムの光学異方性は、レターデーション上昇剤または延伸処理により制御できる。レターデーション上昇剤としては、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物、例えばトリアジン類（トリフェニル-1,3,5-トリアジン、トリ-m-トリル-1,3,5-トリアジン）、trans-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸のジエステル類（p-n-ヘキシルフェノールのジエステル、p-n-アミルフェノールのジエステル）を好ましく用いることができる。他のレターデーション上昇剤の具体例は、特開2000-111914号、同2000-275434号の各公報、PCT/JP00/02619号明細書に記載されている。

【0018】二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。芳香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.05乃至15質量部の範囲で使用することができる。0.1乃至10質量部の範囲で使用することができる。

【0019】本発明の製造方法は、レターデーション上昇剤を添加して光学異方性を制御する場合に特に有効である。回収溶剤を使用してフィルムを製造すると、一般にフィルム中の欠陥（異物）が増加する傾向がある。ところが、本発明の製造方法を応用してレターデーション上昇剤を添加した系では、回収溶剤を使用してフィルムを製造すると、欠陥（異物）の発生が抑制されるとの予想外の効果が生じることが判明した。欠陥（異物）の発生を抑制することを主な目的として、レターデーション上昇剤を添加することもできる。その場合の添加量は、光学異方性を制御するための添加量（上記）と同様である。

【0020】延伸処理によりセルロースアシレートフィルムの光学異方性を制御する場合、具体的には、縦横の延伸倍率の調節や、さらに異方性を大きくするには水中や、水蒸気中でセルロースアシレートを延伸する手段が有効である。延伸処理の場合、面内で屈折率の最も大きい方向（遅相軸の方向）と長尺ロール形態のフィルムの長手方向（搬送方向）とのなす角度（遅相軸角度）は、斜め延伸の角度によって制御する事ができる。またこの遅相軸角度の面内でのばらつきは、遅相軸角度の平均値に対し3°以下であることが好ましく、2°以下であることがさらに好ましく、1°以下であることが最も好ましい。

【0021】延伸によりポリマーフィルムの遅相軸の方向をフィルムの搬送方法に対し所望の角度に傾斜させる

方法については、特開昭60-157831号、特開平2-113920号、特開平3-124426号、特開平3-182701号、特開平4-164626号、特開2000-9912号公報に記載されている。例えば特開平3-182701号公報においては、連続フィルムの左右両耳端に走行方向とθの角度をなす左右対のフィルム保持ポイントを複数対有し、フィルムの走行について、各々の対ポイントがθの方向に延伸できる機構により、フィルムの走行方向に対し任意の角度θの延伸軸を有するフィルムを製造する方法が提案されている。

【0022】また、特開平2-113920号公報において、フィルムの両端部を、所定走行区間内におけるチャックの走行距離が異なるようによく配置されたテンターレール上を走行する2列のチャック間に把持して走行させることによりフィルムの長さ方向と斜交する方向に延伸する製造方法が提案されている。さらに特開2000-9912号公報には、プラスチックフィルムを横または縦に一軸延伸しつつ、その延伸方向の左右を異なる速度で前期延伸方向とは相違する縦または横方向に引っ張り延伸して、配向軸を前記一軸延伸方向に対し傾斜させることが提案されている。延伸倍率は、3乃至100%であることが好ましい。セルロースアシレートフィルムの厚さは、40から140μmであることが好ましく、70から120μmであることがさらに好ましい。

【0023】【λ/4板】セルロースアシレートフィルムをλ/4板として用いる場合の光学異方特性としては、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が100から125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が120から160nmであり、そして、Re590-Re450≥2nmの関係を満足する。Re590-Re450≥5nmであることがさらに好ましく、Re590-Re450≥10nmであることが最も好ましい。より好ましくは波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が108から120nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)が125から142nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が130から152nmであり、そして、Re590-Re550≥2nmの関係を満足することが好ましい。Re590-Re550≥5nmであることがさらに好ましく、Re590-Re550≥10nmであることが最も好ましい。また、Re550-Re450≥10nmであることも好ましい。

【0024】レターデーション値(Re)は、下記式に従って算出する。

レターデーション値(Re) = (nx - ny) × d  
式中、nxは、λ/4板の面内の遅相軸方向の屈折率  
(面内の最大屈折率)であり；nyは、λ/4板の面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり；そして、dは、

λ/4板の厚さ(nm)である。さらに、λ/4板は、下記式を満足することが好ましい。なお、以下において、(nx - nz) / (nx - ny) をNzファクターと記載する。

$$1.2 \leq (nx - nz) / (nx - ny) \leq 2$$

式中、nxは、λ/4板の面内の遅相軸方向の屈折率であり；nyは、λ/4板の面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり；そして、nzは、厚み方向の屈折率である。Nzファクターの特に好ましい範囲は1.4から

1.8であり、さらにより好ましい範囲は1.5から1.75の範囲である。λ/4板を構成する一枚のセルロースアシレートフィルムの厚さは、5乃至1000μmであることが好ましく、10乃至500μmであることがさらに好ましく、30乃至200μmであることがさらに好ましく、40乃至120μmであることが最も好ましい。

【0025】λ/4板は、セルロースアシレートフィルム流延時にレターデーション調節剤の添加や、光学異方性を促進する延伸法などから作製してもよいし、ポリマーフィルム上に波長分散性の異なる2種の官能基を直交配置した交叉化合物と棒状液晶の混合物を塗布、配向させる等の手段で作製することができる。

【0026】【円偏光板】λ/4板と直線偏光膜とを、λ/4板の面内の遅相軸と直線偏光膜の偏光軸との角度が実質的に45°になるように積層すると円偏光板が得られる。実質的に45°とは、40乃至50°であることを意味する。λ/4板の面内の遅相軸と偏光膜の偏光軸との角度は、41乃至49°であることが好ましく、42乃至48°であることがより好ましく、43乃至47°であることがさらに好ましく、44乃至46°であることが最も好ましい。直線偏光膜のλ/4板とは反対側の面には、透明保護膜を設けることが好ましい。透明保護膜の上には、ハードコート層を設けることが好ましい。最外層には反射防止層を設けることが好ましい。

【0027】【直線偏光膜】直線偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造される。光学補償シートの遅相軸と直線偏光膜の透過軸のなす角度は3°以下になるように配置することが好ましく、2°以下になるように配置することがさらに好ましく、1°以下になるように配置することが最も好ましい。

【0028】【光学補償シート】光学異方性を有するセルロースアシレートフィルムは、光学補償シートとして用いることができる。セルロースアシレートフィルムを光学異方性を有する透明支持体として、その上にディスコティック液晶の配向を固定した光学異方性層を形成することもできる。ディスコティック液晶の配向を固定した光学異方性層を有する光学補償シートについては特開

平9-197397号、同9-211444号、同9-222600号、同9-230333号、同9-230334号、同11-212078号、同11-316378号、同11-352328号公報等に開示されている。

【0029】[配向膜] 配向膜は、光学異方性層のディスコティック液晶の配向方向を規定する機能を有する。配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェクト法（LB膜）による有機化合物（例、ω-トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。ポリビニルアルコールが、好ましいポリマーである。疎水性基が結合している変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。疎水性基は光学異方性層のディスコティック液晶と親和性があるため、疎水性基をポリビニルアルコールに導入することで、ディスコティック液晶を均一に配向させることができる。疎水性基は、ポリビニルアルコールの主鎖末端または側鎖に結合させる。疎水性基は、炭素原子数が6以上の脂肪族基（好ましくはアルキル基またはアルケニル基）または芳香族基が好ましい。ポリビニルアルコールの主鎖末端に疎水性基を結合させる場合は、疎水性基と主鎖末端との間に連結基を導入することが好ましい。連結基の例には、-S-、-C(CN)R<sup>1</sup>-、-NR<sup>2</sup>-、-CS-およびそれらの組み合わせが含まれる。上記R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基（好ましくは、炭素原子数が1乃至6のアルキル基）である。

【0030】ポリビニルアルコールの側鎖に疎水性基を導入する場合は、ポリビニルアルコールの酢酸ビニル単位のアセチル基(-CO-CH<sub>3</sub>)の一部を、炭素原子数が7以上のアシル基(-CO-R')に置き換えるべき。R'は、炭素原子数が6以上の脂肪族基または芳香族基である。市販の変性ポリビニルアルコール（例、MP103、MP203、R1130、クラレ（株）製）を用いてもよい。配向膜に用いる（変性）ポリビニルアルコールのケン化度は、80%以上であることが好ましい。（変性）ポリビニルアルコールの重合度は、200以上であることが好ましい。

【0031】ラビング処理は、配向膜の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることにより実施する。長さおよび太さが均一な繊維を均一に植毛した布を用いることが好ましい。通常ラビング処理は、市販のラビング布を巻き付けたロールを高速で回転させ、その上または下に配向膜を備えたポリマーフィルムを通して行わ

れる。フィルムの搬送方向と、ロールの回転方向は同じでも逆でも良い。本発明の光学補償シートではセルロースアシレートフィルムの遅相軸の方向とラビングは45°である事が好ましく、また通常のラビングではフィルムの搬送方向に対し、ラビングロールを直交させて行われるが、本発明においては、セルロースアシレートフィルムの遅相軸方向がフィルムの搬送方向と平行であり、ラビングロールをフィルムの搬送方向に対し約45°に傾けることが好ましい。

【0032】また配向膜を設ける場合は、さらに下塗り層（接着層）をセルロースアシレートフィルムと配向膜との間に設けることが好ましい。ポリマーフィルムが三酢酸セルロースの場合には、ゼラチンをメタノールに分散したもの塗布する、あるいはその表面をアルカリ、特にIPAを含む溶剤にKOHを溶解させた鹹化液で鹹化する事により接着層を設けることが好ましい。

【0033】[光学異方性層] 光学異方性層はディスコティック液晶性化合物から形成する。ディスコティック液晶性化合物は、一般に、光学的に負の一軸性を有する。光学補償シートにおいて、ディスコティック液晶性化合物は、円盤面とセルロースアシレートフィルム面とのなす角が、光学異方性層の深さ方向において変化している（ハイブリッド配向している）ことが好ましい。なお、光学異方性層には、レターデーション値が0となる方向、光軸が存在しないことが好ましい。光学異方性層は、上記の配向膜によってディスコティック液晶性化合物を配向させ、その配向状態のディスコティック液晶性化合物を固定することによって形成することが好ましい。ディスコティック液晶性化合物は、重合反応により固定することが好ましい。光学異方性層の厚みは、0.5乃至100μmであることが好ましく、0.5乃至30μmであることがさらに好ましい。

【0034】[ディスコティック液晶性化合物] ディスコティック液晶性化合物については、様々な文献(C. De strade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994))に記載されている。ディスコティック液晶性化合物の重合については、特開平8-27284号公報に記載がある。ディスコティック液晶性化合物を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させ、配向後に熱重合あるいは光重合により架橋して固定化する事が好ましい。但し円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する事が好ましい。

【0035】配向させたディスコティック液晶性化合物を、配向状態を維持して固定するための重合反応を起こす光重合開始剤の例には、 $\alpha$ -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書記載）が含まれる。光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20質量%であることが好ましく、0.5乃至5質量%であることがさらに好ましい。ディスコティック液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、20乃至5000mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、100乃至800mJ/cm<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。保護層を、光学異方性層の上に設けてもよい。

【0036】[液晶表示装置] 本発明は、透過型、反射型および半透過型のいずれの液晶表示装置でも有効である。液晶セルの表示モードは、OCB(optically compensatory bend)、HAN(hybrid aligned nematic)、TN(twisted nematic)、STN(supper twisted nematic)、VA(vertical aligned)、IPS(in-plane switch)\*30

\* ing)、ECB(electrically controlled birefringence)およびFLC(ferroelectric liquid crystal)のいずれのモードでも良い。特に、OCB、HAN、TN、及びECBモードが好ましい。

【0037】ベンド配向またはハイブリッド配向を示すネマティック液晶が封入された液晶セルおよびそれを利用するOCB方式や、HAN方式液晶表示装置の構成、原理については、米国特許第3118197号明細書、特許第3118197号公報に詳細が示されている。本発明の液晶表示装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリー・ホワイトモードでも、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも用いることができる。本発明の透過型、反射型および半透過型液晶表示装置の駆動方式については単純マトリックス方式よりも、アクティブマトリックス方式が好ましく、TFT(Thin Film Transistor)、TFD(Thin Film Diode)またはMIM(Metal Insulator Metal)を使うことがより好ましい。TFTについては低温ポリシリコンまたは連続粒界シリコンを使うことがより好ましい。

【0038】詳細については、「液晶デバイスハンドブック」日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、「液晶応用編」岡野光治他、培風館、「カラー液晶ディスプレイ」小林俊介他、産業図書、「次世代液晶ディスプレイ技術」内田龍男、工業調査会、「液晶ディスプレイの最先端」液晶若手研究会編、シグマ出版、「液晶：LCDの基礎と新しい応用」液晶若手研究会編、シグマ出版等に記載されている透過型液晶表示装置の場合、例えば、下記の順序で構成することができる。

【0039】

- 
- 9. 反射防止フィルム
  - 8. 直線偏光膜
  - 7. 光学補償シート
    - 73. 二軸性透明支持体（本発明に従うセルロースアセレートフィルム）
    - 72. 配向膜
    - 71. ディスコティック液晶の配向を固定した光学異方層
  - 6. 粘着剤層
  - 5. 液晶セル
    - 57. 上側ガラス基板
    - 56. 上側透明電極層
    - 55. 上側配向膜
    - 54. 液晶層
    - 53. 下側配向膜
    - 52. 下側透明電極層
    - 51. 下側ガラス基板
  - 4. 粘着剤層
  - 3. 光学補償シート
    - 33. ディスコティック液晶の配向を固定した光学異方層
    - 32. 配向膜

13

14

31. 二軸性透明支持体（本発明に従うセルロースアシレートフィルム）  
 2. 直線偏光膜  
 1. 透明保護膜（セルローストリニアセテートフィルム）  
 0. バックライト

【0040】カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設けることができる。カラーフィルター層は、液晶セル（5）の隣接した上下に設けることが好ま\*

\* しい。反射型液晶表示装置の場合、例えば、下記の順序で構成することができる。

【0041】

4. 反射防止フィルム  
 3. 直線偏光膜  
 2.  $\lambda/4$  板（本発明に従うセルロースアシレートフィルム）  
 1. 液晶セル  
   17. 上側ガラス基板  
   16. 上側透明電極層  
   15. 上側配向膜  
   14. 液晶層  
   13. 下側配向膜  
   12. 下側透明電極層  
   11. 下側ガラス基板  
 0. 反射板

【0042】カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設けることができる。カラーフィルター層は、液晶セル1の隣接した上下に設けることが好ましい。反射板（0）の代わりに反射電極を取り付けても良い。さらに画像の明るさを増すため、反射板の反射率を低減し、バックライトを用いても良い。反射板の表面が平滑であると、正反射成分のみが反射されて視野角が狭くなる場合がある。そのため、反射板の表面に凹凸構造（特開平07-333606号記載）を導入することが※

※好ましい。反射板の表面が平坦である場合は（表面に凹凸構造を導入する代わりに）、偏光膜の片側（セル側あるいは外側）に光拡散フィルムを取り付けてもよい。

【0043】

【実施例】【参考例1】

（セルロースアセテート溶液の調製）下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0044】

#### セルロースアセテート溶液組成

酢化度61. 1%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート（可塑剤）	7. 0質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）	3. 4質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	350質量部
メタノール（第2溶媒）	35質量部

【0045】（レターデーション上昇剤溶液の調製）別のミキシングタンクに、レターデーション上昇剤（スマソルブTM165-F、住友化学製）15質量部、メチレンクロライド75質量部およびメタノール15質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

【0046】（セルロースアセテートフィルムの作製）セルロースアセテート溶液495質量部にレターデーション上昇剤溶液50質量部を混合し、攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロ

ースアセテート100質量部に対して、7質量部であった。得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剂量が50質量%のフィルムをバンドから剥離し、130°Cの条件で、残留溶剂量が37質量%のフィルムをテンターを用いて17%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま120°Cで30秒間保持した。その後、クリップを外してセルロースアセテートフィルム（幅800mm、厚み60μm）を製造した。

【0047】【実施例1】参考例1のセルロースアセテートフィルム作製過程の、支持体バンド上に流延し、熱

風により乾燥し剥離したフィルムの残留溶剤量が、乾量基準で10重量%になるまでの乾燥排気ガスを-5°Cで凝縮回収した。それ以降の乾燥ゾーンで発生した乾燥排気を活性炭吸着層によって回収し、回収した溶剤を蒸留により脱水分離しメチレンクロライドとメタノールの混合溶剤（質量比：メチレンクロライド/メタノール=92/8）を得た。得られた混合溶剤を、参考例1のセルロースアセテート溶液の調製におけるメチレンクロライド（第1溶媒）およびメタノール（第2溶媒）として使用した以外は、参考例1と同様にして、セルロースアセテートフィルムを製造した。フィルムの厚みは59μmであった。

【0048】[参考例2] セルロースアセテート溶液をそのまま（レターデーション上昇剤溶液を混合せず）ドープとして使用した。ドープを50°Cにし、流延ギーザーを通して鏡面ステンレスの流延支持体上に流延した。流延支持体温度は10°Cであり、流延スピードは40m/分で、その塗布幅は80cmとした。乾燥は120°Cの乾燥風を送風した。2分後に鏡面ステンレスの流延支持体から剥ぎ取り、その後、110°C、10分、さらに150°Cで30分乾燥して、セルロースアセテートフィルム（膜厚60μm）を得た。

【0049】[比較例1] 参考例2のセルロースアセテートフィルム作製過程の、支持体バンド上に流延し、熱風により乾燥し剥離したフィルムの残留溶剤量が、乾量\*

\* 基準で10重量%になるまでの乾燥排気ガスを-5°Cで凝縮回収した。それ以降の乾燥ゾーンで発生した乾燥排気を活性炭吸着層によって回収し、回収した溶剤を蒸留により脱水分離しメチレンクロライドとメタノールの混合溶剤（質量比：メチレンクロライド/メタノール=92/8）を得た。得られた混合溶剤を、参考例2のセルロースアセテート溶液の調製におけるメチレンクロライド（第1溶媒）およびメタノール（第2溶媒）として使用した以外は、参考例2と同様にして、セルロースアセテートフィルムを製造した。

【0050】(セルロースアセテートフィルムの評価) 参考例1、2、実施例1、比較例1で作製したセルロースアセテートフィルムを200mの長さを連続で作製したときの欠陥（異物として認識）を調べた。結果を第1表に示す。

【0051】(光学特性の測定) 作製したセルロースアセテートフィルムについて、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用い、波長632.8nmにおけるReレターデーション値（Re）およびRthレターデーション値（Rth）を測定した。各々の測定は幅方向に等間隔の10点で行い、平均値を求めた。結果を第1表に示す。Reについては標準偏差を算出し、幅（±）で示した。

【0052】

【表1】

第1表

製造方法	溶剤	上昇剤	レターデーション		
			Re	Rth	異物
実施例1	回収	添加	40±0.7nm	171nm	0個
参考例1	新規	添加	38±1.0nm	170nm	1個
比較例1	回収	なし	7±2.0nm	25nm	3個
参考例2	新規	なし	7±0.9nm	25nm	1個

### 【0053】[参考例3]

(1/4板の作製) 室温において、平均酢化度60.1%のセルローストリニアセテート120質量部、トリフェニルホスフェート9.4質量部、ビフェニルジフェニルホスフェート4.8質量部、レターデーション上昇剤としてtrans-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の4-n-ヘプチルフェノールジエステル1.00質量部、メチレンクロライド54.4質量部、メタノール9.9質量部およびn-ブタノール2.0質量部を混合溶解して、溶液（ドープ）を調製した。得られたドープを、動いているステンレス性のバンド上に流延し、25°Cのゾーンを1分間、45°Cのゾーンを5分間通し乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は30質量%であった。その後フィルムをバンドから剥離し、巻き取り速度をバンドの搬送速度より大きくして、130°Cで搬送方向に延伸し

た。延伸方向と垂直な方向は、自由に収縮できるようにした。延伸後、120°Cのゾーンを30分間通して乾燥し、延伸フィルムを巻き取り、セルロースアセテートフィルム（1/4板）を作製した。延伸後の溶剤残留量は0.1質量%であった。このようにして得られたフィルムの厚さは102μmであった。

### 【0054】[実施例2]

(1/4板の作製) 参照例3で使用した溶剤（メチレンクロライド、メタノールおよびn-ブタノール）を、実施例1と同様に回収した。回収した溶剤を使用した以外は、参考例3と同様にセルロースアセテートフィルム（1/4板）を作製した。

【0055】(セルロースアセテートフィルムの評価) 得られたセルロースアセテートフィルム（1/4板）について、エリプソメーター（M-150、日本分光

(株) 製) を用いて、波長 450 nm、550 nm、および 590 nm におけるレターデーション値 (Re) を測定した。さらに、アッペ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性の測定から、波長 50 nm における面内の遅相軸方向の屈折率 nx、面内\*

\* の遅相軸に垂直な方向の屈折率 ny および厚み方向の屈折率 nz を求め、(nx - nz) / (nx - ny) の値を計算した。以上の結果を第2表に示す。

【0056】

【表2】

第2表

フィルム 製造方法	溶剤	Re 450 (nm)	Re 550 (nm)	Re 590 (nm)	Re 590-Re 450 (nm)	Nz
実施例2	回収	122.0	137.4	143.0	21.0	1.61
参考例3	新規	123.3	137.2	144.8	21.5	1.60

## 【0057】【実施例3】

(セルロースアセテートフィルムのケン化処理) 実施例1で作製したセルロースアセテートフィルムを、1.5 標準の水酸化ナトリウム水溶液に、55°Cで2分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30°Cで0.1 標準の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100°Cの温風で乾燥した。このようにして、セルロースアセテートフィルムの表面をケン化した。

※ 【0058】(配向膜の形成) ケン化処理したセルロースアセテートフィルム(透明支持体)の一方の面に、下記の組成の塗布液を #14 のワイヤーバーコーターで 24 ml/m<sup>2</sup> 塗布した。60°Cの温風で 60 秒、さらに 90°Cの温風で 150 秒乾燥した。次に、セルロースアセテートフィルム B(透明支持体)の延伸方向(遅相軸とほぼ一致)と 45° の方向に、ラビング処理を実施し、配向膜を形成した。

※ 【0059】

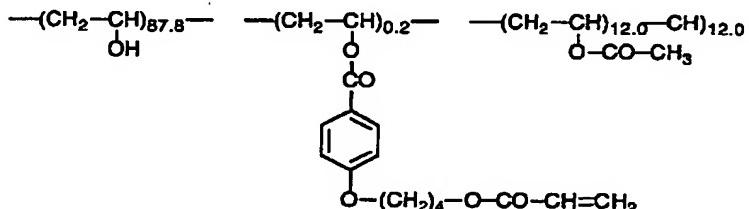
## 配向膜塗布液組成

下記の変性ポリビニルアルコール	30 質量部
水	390 質量部
メタノール	115 質量部
グルタルアルデヒド(架橋剤)	2.5 質量部

## 【0060】

## ★ ★ 【化1】

## 変性ポリビニルアルコール



【0061】(光学異方性層の形成) 配向膜のラビング処理を施した面上に、下記塗布液を、#3 のワイヤーバーで塗布した。これを金属枠に貼り付け、130°Cの恒温槽中で2分間加熱し、ディスコティック液晶性分子を配向させた。次に、130°Cで120W/cm<sup>2</sup>高圧水銀☆

40☆灯を用いて、1分間 UV 照射しディスコティック液晶性分子を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成し、光学補償シートを作製した。

【0062】

## 光学異方性層塗布液組成

下記ディスコティック液晶性分子 エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#36) 0、大阪有機化学(株)製)	42 質量部
	5 質量部

19

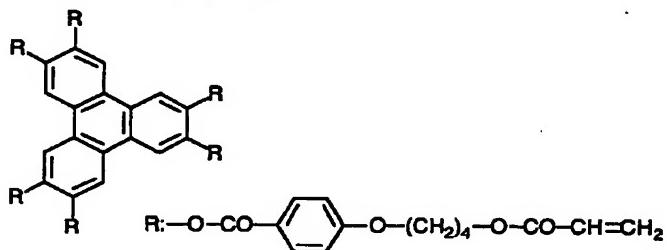
20

セルロースアセテートブチレート (CAB551-0, 2、イーストマンケミカル社製)	1質量部
セルロースアセテートブチレート (CAB531-1、イーストマンケミカル社製)	0.2質量部
光重合開始剤 (イルガキュア-907、チバガイギー社製)	1.5質量部
増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)	0.5質量部
メチルエチルケトン	100質量部

【0063】

\* \* 【化2】

## ディスコティック液晶性化合物



【0064】作製した光学補償シートについて、エリブソーメーター (M-150、日本分光(株)製) を用い、波長633 nmにおいてRe (0°)、Re (40°)、Re (-40°)を測定した。結果を以下に示す。

$$\begin{aligned} \text{Re (0°)} &: 38 \text{ nm} \\ \text{Re (40°)} &: 126 \text{ nm} \\ \text{Re (-40°)} &: 44 \text{ nm} \end{aligned}$$

【0065】(楕円偏光板の作製) 延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて直線偏光膜を作製した。次に、作製した光学補償シートの透明支持体側を、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて直線偏光膜Aの片側に貼り付けた。透明支持体の遅相軸および直線偏光膜の透過軸が平行になるように配置した。その結果、透明支持体の遅相軸の方向と直線偏光膜の透過軸のなす角度は0.3°であった。ついで市販のセルローストリニアセテートフィルム (フジタック TD80UF、富士写真フィルム(株)製) を前記と同様にケン化処理し、アクリル系及びウレタン系粘着剤を用いて、ケン化した面を直線偏光膜の反対側 (光学補償シートを貼り付けなかった側) に貼り付けた。このようにして、楕円偏光板を作製した。

【0066】(ペンド配向液晶セルの作製) ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを6μmに設定した。セルギャップに△nが0.1396の液晶性化合物 (ZLI1132、メルク社製) を注入し、ペンド配向液晶セルを作製した。

【0067】(液晶表示装置の作製) 作製したペンド配

20 向セルを挟むように、楕円偏光板を二枚貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置し液晶表示装置を作製した。

【0068】[参考例4] 実施例1で作製したセルロースアセテートフィルムに代えて、参考例1で作製したセルロースアセテートフィルムを用いた以外は、実施例3と同様にして液晶表示装置を作製した。

【0069】[比較例2] 実施例1で作製したセルロースアセテートフィルムに代えて、比較例1で作製したセルロースアセテートフィルムを用いた以外は、実施例3と同様にして液晶表示装置を作製した。

【0070】[参考例5] 実施例1で作製したセルロースアセテートフィルムに代えて、参考例2で作製したセルロースアセテートフィルムを用いた以外は、実施例3と同様にして液晶表示装置を作製した。

【0071】(液晶表示装置の評価) 作製した液晶表示装置の液晶セルに、白表示電圧1.8V、黒表示電圧5.8Vを印加し、測定機 (EZ-Contrast 160D、ELDIM社製) を用いて、黒表示 (L1) から白表示 (L8) までの8段階で視野角を測定した。コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない角度を視野角とした。結果は第3表に示す。さらに、液晶表示装置を黒表示にした時の画面 (21.5cm × 28.5cm) 中の、光のモレによる点状の白抜け部分 (以下輝点欠陥と呼ぶ) を目視で評価し、その結果 (個数) も第3表に示す。

【0072】

【表3】

第3表

液晶 表示装置	フィルム 製造方法	溶剤	上昇 剤	視野角				輝度欠陥 個数
				左	右	上	下	
実施例3	実施例1	回収	添加	80°	80°	80°	73°	0個
参考例4	参考例1	新規	添加	80°	80°	79°	72°	1個
比較例2	比較例1	回収	なし	72°	72°	69°	45°	3個
参考例5	参考例2	新規	なし	72°	71°	69°	46°	1個

【0073】[実施例4] 厚みを40μmに変更した以外は、比較例1と同様にしてセルロースアセテートフィルムを作製した。セルロースアセテートフィルムの上に、熱架橋性含フッ素ポリマー（J N - 7228、固体分濃度6%、JSR（株）製）210gに、平均粒径10~20nm、固体分濃度30質量%のシリカゾル（MEK-ST、日産化学（株）製）18g、およびMEK200gを添加、攪拌後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルタでろ過した低屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、80°Cで5分乾燥後、120°Cで10分間加熱してポリマーを架橋させ、厚さ0.1μmの低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。実施例3の液晶表示装置の作製において、偏光板と貼り合わせた保護フィルムを上記で作製した反射防止付保護フィルムに変更した以外は同様にして、液晶表示装置を作製した。作製した装置に表示される画像を確認したところ、視野角の拡大と輝点欠陥の改良に加えて、反射防止による正面コントラストの改善が確認された。

## 【0074】[実施例5]

(直線偏光膜の作製) ポリビニルアルコール(PVA)フィルムをヨウ素2.0g/1、ヨウ化カリウム4.0g/1の水溶液に25°Cにて240秒浸漬し、さらにホウ酸10g/1の水溶液に25°Cにて60秒浸漬後、テンター延伸機に導入し、5.3倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し屈曲させ、以降幅を一定に保ち、収縮させながら80°C雰囲気で乾燥させた後テンターから離脱して巻き取った。延伸開始前のPVAフィルムの含水率は31%で、乾燥後の含水率は1.5%であった。左右のテンタクリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、46°であった。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかつた。得られた直線偏光膜の吸収軸方向はテンターの搬送方向(長手方向)に対し45°傾斜しており、この直線偏光膜の550nmにおける透過率43.7%、偏光度99.97%であった。

【0075】(円偏光板の作製) 実施例4で作製した反射防止フィルムと、実施例2で作製した1/4板(セルロースアセテートフィルム)を55°Cの1.5NNaOH水溶液に1分間浸漬して両面を酸化した後希硫酸およ

び水で十分洗浄し乾燥した後、それぞれ片側にポリビニルアルコール系粘着材を約30μの厚みに塗布し、上記直線偏光膜の両側にロールツーロールで貼り合わせ、さらに80°Cで乾燥して円偏光板を作成した。この円偏光板の膜厚は、約227μmであった。

【0076】(HAN型液晶セルの作製) ITO電極付きのガラス基板にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行った。ITO電極付きのガラス基板をもう一枚用意し、SiO蒸着膜を配向膜として設けた。この2枚のガラス基板を配向膜同士が対向するように配置し、セルギャップ5μmで接合し、メルク社製液晶ZLL11132( $\Delta n = 0.1396$ )を注入し、HAN型液晶セルを作製した。得られた液晶セルの液晶層のレターデーション(Re2)は、698nmである。

【0077】(HAN配向モード反射型液晶表示装置の作製) 市販の反射型液晶表示装置に使われている反射板に、HAN型液晶セルを貼り付け、その上に、光学補償シートを、液晶セルのラビング方向と光学補償シートのラビング方向とが反平行となる様にして、光学補償シートのセルローストリアセテート側にアクリル系粘着剤をつけて貼り合わせ、さらにこの上に前述した円偏光板の1/4板側にアクリル系接着剤を塗工し、円偏光板の1/4板の遅相軸が液晶セルのラビング方向と平行となる様に貼り合わせ、HAN配向モードの液晶表示装置を作成した。

【0078】[参考例6] 実施例2で作製した1/4板に代えて、参考例3で作製した1/4板を使用した以外は、実施例7と同様にして、HAN配向モード反射型液晶表示装置を作製した。

【0079】(液晶表示装置の評価) 実施例5および参考例6で作製した液晶表示装置の液晶セルに、1kHzの矩形波電圧を白表示電圧2V、黒表示電圧6V印加し、測定機(EZ-Contrast 1600、ELDIM社製)を用いて、正面コントラスト比を測定した。さらに左右方向(セルのラビング方向と直交方向)の視野角(コントラスト比が5以上となる角度範囲)を調べた。実施例5の液晶表示装置は、正面からのコントラスト比が2.5であり、コントラスト比2となる視野角は、上下120°以上、左右120°以上と良好な結果であった。さらに白表示においても、黒表示においても、色味なくニュート

ラルグレーが表示されている事が確認できた。参考例6の液晶表示装置もコントラストや色味は、実施例5と同等レベルであった。

【0080】[実施例6] 実施例1のセルロースアセテートの代わりに、表4に示すセルローシアシレート(1-A～Cから36-A～Cまで)を使用以外、実施例1\*

各医師は、成績(医因:1～30)と、成績(変化量:A～E)のマトリクスで表す。

具体例:9シグマBとは、パルプ分子量71万の原料から作製した結果を表す

項目	A	B	C	D	E
1 原料の天然セルロースの分子量	60万	100万	150万	サンプルなし	サンプルなし
2 原料の精製リター分子量	8万	30万	50万	サンプルなし	サンプルなし
3 原料の木材パルプ分子量	8万	21万	134万	サンプルなし	サンプルなし
4 原料セルロースの精製リター/木材パルプ比	10/90	50/50	80/10	サンプルなし	サンプルなし
5 酸化カルシウムと酸化マグネシウムの添加量	50ppb	200ppm	500ppm	サンプルなし	サンプルなし
6 $\alpha/\alpha+\beta$ -セルロース比	80%	80%	100%	サンプルなし	サンプルなし
7 パルプ種類	広葉樹パルプ	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
8 パルプ種類	針葉樹パルプ	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
9 原料中の中性沸点酸成分のマントース/キロース比	0.35/1	1.4/1	2.5/1	サンプルなし	サンプルなし
10 上記種のマントース、キロース含有量	0.1	2	4	サンプルなし	サンプルなし
11 結晶化度(XRD)	50%	70%	90%	サンプルなし	サンプルなし
12 結晶化発热量	3.5J/g	9.3	15	サンプルなし	サンプルなし
13 $\alpha-\beta$ の置換度 A:5 B:3 (A:アセチル基の置換度、B:氨基酸3～5のアシレートの置換度)	2.5 2 0.5	2.6 2.0 0	3 2.2 0.8	3 3 0	2.8 2.5 0.3
14 脱水度	58	60.2	62.5	サンプルなし	サンプルなし
15 6位置換度(3) 置換基はアセチル基	32	33	34	サンプルなし	サンプルなし
16 6位置換基 置換度は33%	アセチル基	アセチル基	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
18 製造時の活性化工程置換量(対パルプ重量比)	30	45	60	サンプルなし	サンプルなし
19 アセチル化純水重換量(対パルプ重量比)	250	265	280	サンプルなし	サンプルなし
20 アセチル化時重換量(対パルプ重量比)	250	430	500	サンプルなし	サンプルなし
21 アセチルセルロース生成後の酸化剤(過酸化水素)量 (対セルロースアセテート比)	0.1	1	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
22 アセチルセルロース生成後の酸化剤(過酸化水素)量(対セルロースアセテート比)	0.1	1	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
23 上記過酸化水素(1回)の処理温度	30°C	50	70	サンプルなし	サンプルなし
24 上記過酸化水素(1回)の処理温度	30°C	50	70	サンプルなし	サンプルなし
25 7時間放置(1回)後、かためる、初期時の強度で変化、 7時間放置(1回)後、マジック強度を生成強度	50ppb	200ppm	500ppm	サンプルなし	サンプルなし
26 硫化物(硫酸程度)で煮化	1000ppm	200	1	サンプルなし	サンプルなし
27 硫酸平均重合度(生成条件と廃液から弱酸)	200	300	500	700	サンプルなし
28 低分子量(アセチル可溶量%)	10%	5	2	サンプルなし	サンプルなし
29 酸化反応時の燃焼発热量(対セルロースアセテート比)	10	12.5	15	サンプルなし	サンプルなし
30 含水率	25	0.7	0.3	サンプルなし	サンプルなし
31 CTA 12% (タクト・メーク-9/1)色差計	0.1	4	7	サンプルなし	サンプルなし
32 CTA 12% (タクト・メーク-9/1)濃度計	0.05%	0.7	4	サンプルなし	サンプルなし
33 CTA 8g/メタロ・メーク-9/(125.3g)	60%	90	89	サンプルなし	サンプルなし

\*と同じに作製した。各セルロースアシレートは、発明協会公開技法2000-1745号(2001年3月15日発行)に記載の方法で作製した。評価も実施例1と同じ方法で実施し、本発明と同じ効果を確認した。

【0081】

【表4】

フロントページの続き

(51)Int.C1.<sup>7</sup>

識別記号

F I

マークコード(参考)

G 0 2 F 1/13363

G 0 2 F 1/13363

// B 2 9 K 1:00

B 2 9 K 1:00

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

F ターム(参考) 2H049 BA02 BA03 BA06 BA07 BA27  
BA42 BB03 BB18 BB33 BB49  
BC01 BC09 BC22  
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z  
FA37X GA01 GA06 GA16  
LA12 LA18  
4F205 AA01 AC05 GA07 GB02 GC07  
GN22 GN24 GN29 GW21 GW45